N° d'ordre : 65

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE (SPÉCIALITÉ CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

**Joël VEBREL**

Licencié ès-Sciences

---

# ETALEMENT DES HUILES SUR LE RUBIS ET L'ACIER
# PREPARATION DE COUCHES ADSORBEES OLEOPHOBES

---

SOUTENUES LE 8 JUILLET 1967, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. **R. JACQUEMAIN,** Doyen — Président
**J. BERNARD,** — Examinateurs
**E. CERUTTI,** — Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547627_0005

N° d'ordre : 65

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE (SPÉCIALITÉ CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

**Joël VEBREL**

Licencié ès-Sciences

---

# ETALEMENT DES HUILES SUR LE RUBIS ET L'ACIER
# PREPARATION DE COUCHES ADSORBEES OLEOPHOBES

---

SOUTENUES LE 8 JUILLET 1967, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. **R. JACQUEMAIN,** Doyen — Président
**J. BERNARD,** — Examinateurs
**E. CERUTTI,** — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BESANCON

FACULTE DES SCIENCES

-*-*-*-*-*-

Doyen Honoraire : M. GLANGEAUD

Professeurs Honoraires : MM. BAILLAUD, DUFFIEUX, THIRY
TRILLAT, UEBERSFELD, VINCENSINI

Maître de Conférences Honoraire : M. GRANIER

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| DOYEN ..... | M. | JACQUEMAIN ..... | : | Chimie Appliquée |
| ASSESSEUR ..... | M. | MESNAGE ..... | : | Chronométrie |
| PROFESSEURS ..... | MM. | TRONCHET ..... | : | Botanique |
| | | CHATELET ..... | : | Mathématiques |
| | | PERROT ..... | : | Chimie Générale |
| | | DREYFUSS ..... | : | Géologie Minéralogie |
| | | THEOBALD ..... | : | Paléontologie et Géologie stratigraphique |
| | | QUANTIN ..... | : | Botanique |
| | | CHALEAT ..... | : | Mécanique Appliquée |
| | | NAHON ..... | : | Mécanique Générale |
| | | BERNARD ..... | : | Chimie Physique |
| | | RIPPLINGER ..... | : | Physiologie Animale |
| | | RIGAL ..... | : | Calcul numérique |
| | | VIENOT ..... | : | Physique |
| | | THIEBAUT ..... | : | Géologie Minéralogie |
| | | GOMOT ..... | : | Zoologie |
| | | PLUVINAGE ..... | : | Physique Théorique |
| | | ARBEY ..... | : | Astronomie |
| | | GALATRY ..... | : | Physique |
| PROFESSEUR ASSOCIE ..... | M. | DEFIX ..... | : | Mécanique Appliquée |
| PROFESSEURS SANS CHAIRE ..... | MM. | POTIER ..... | : | Physique des Solides |
| | | DEVIN ..... | : | Chimie Générale |
| | Mlle | LEGRAND ..... | : | Botanique |
| | MM. | REAL ..... | : | Zoologie |
| | | VALLEE ..... | : | Mathématiques Appliquées |
| | | GOUARNE ..... | : | Mathématiques |
| | | CERUTTI ..... | : | Chimie Appliquée |
| | | BONNEAU ..... | : | Astronomie |
| MAITRES DE CONFERENCES ..... | MM. | THEOBALD J.G. ... | : | Spectroscopie Hertzienne |
| | | PARIZET ..... | : | Mathématiques |
| | | HARTMANN ..... | : | Physique |
| CHARGES D'ENSEIGNEMENT ..... | M. | REMOND ..... | : | Chronométrie |
| | M. | MASSONIE ..... | : | Mathématiques |

CONSEILLER ADMINISTRATIF UNIVERSITAIRE : Monsieur LAMBERT

-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-

A MES PARENTS

Témoignage de profonde affection

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Appliquée de la Faculté des Sciences de Besançon (partie physico-chimique) et au CETEHOR (Centre Technique de l'Industrie Horlogère) pour les essais de frottement.

Monsieur le Doyen R. JACQUEMAIN, Directeur de l'Institut de Chimie, m'a accueilli dans son service avec infiniment de bienveillance et m'a soutenu d'une façon constante. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.

Je voudrais exprimer ma très vive reconnaissance à Messieurs A. MARTINET, Maître Assistant de la Faculté et P. LANGUE, Chef du Service Scientifique du CETEHOR, pour l'intérêt qu'ils m'ont témoigné tout au long de ce travail et pour les conseils éclairés qu'ils n'ont cessé de me prodiguer.

Au terme de mes études, il m'est agréable également de remercier Messieurs les Professeurs J. BERNARD et E. CERUTTI, qui m'ont fait bénéficier de leur haute compétence en chimie physique et chimie organique.

Je ne saurais oublier que la présentation de ce mémoire a été grandement facilitée par la collaboration appréciée de Mlle COURTY et de M. CRETIN. J'associe aussi dans ma reconnaissance tous mes camarades, chercheurs et traducteurs, qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail.

# AVANT - PROPOS

L'étalement d'une huile ou encore sa mauvaise tenue en place, parce qu'ils privent les pièces en mouvement du film interposé assurant la lubrification, sont des effets indésirables qui ont des répercussions extrêmement graves dans certains mécanismes, notamment dans l'appareillage relevant de la micromécanique et plus particulièrement dans la montre.

Le présent travail, entrepris à la demande de l'industrie horlogère et de son centre de recherches, le CETEHOR, rend compte d'une étude envisagée pour répondre aux deux questions suivantes :

1) Quelles sont les causes de l'étalement ou du non étalement des lubrifiants sur leurs supports solides ?

2) Est-il possible d'empêcher d'une manière rationnelle l'étalement des huiles d'horlogerie sur le rubis et l'acier ?

# S O M M A I R E


I POSITION DU PROBLEME ..... Page 1

I-1 Frottement et lubrification ..... Page 1

I-2 Graissage "Extrême-pression" du système "pivot-contre pivot" en horlogerie ..... Page 3

I-2 a Considérations mécaniques ..... Page 3

I-2 b Conditions de fonctionnement et lubrification .... Page 4

I-3 L'huile d'horlogerie : Tentatives pour améliorer la stabilité et la tenue en place ..... Page 5

I-3 a Introduction ..... Page 5

I-3 b L'huile d'horlogerie : Historique et produits usuels ..... Page 5

I-3 c Difficultés actuelles ..... Page 6

I-4 Plan de notre étude ..... Page 7

II BASES D'UNE ETUDE EXPERIMENTALE DU MOUILLAGE DES SOLIDES PAR LES LIQUIDES ..... Page 8

II-1 L'interface solide-liquide ..... Page 8

II-1 a Angle de raccordement - mouillage et étalement .. Page 8

II-1 b Rappel de quelques considérations théoriques .... Page 9

II-1 c La mesure des angles de raccordement ..... Page 15

(α) Mesure directe de l'angle de contact Θ ..... Page 15

(β) Mesures empiriques de l'étalement ..... Page 16

(γ) Mesures indirectes de l'angle Θ ..... Page 16

(δ) Discussion et choix d'une méthode ..... Page 20

II-1 d Contrôle pratique du mouillage - Protocole des opérations ..... Page 21

(α) Principe ..... Page 21

(β) Appareillage pour le dépôt des gouttes ..... Page 21

(γ) Mesure de l'extension des gouttes ..... Page 23

(δ) Conditions expérimentales ..... Page 23


...

II-1 e Définition des surfaces solides ..... Page 25

(α) Recherche d'un état de surface homogène et reproductible ..... Page 25

(β) Polissage des éprouvettes de rubis et d'acier ..... Page 27

(γ) Nettoyage par ultra-sons et traitement thermique ..... Page 28

(δ) Contrôle de l'état des surfaces ..... Page 29

II-2 Mouillabilité du rubis et de l'acier par les huiles d'horlogerie ..... Page 34

II-2 a Comportement des huiles sur le rubis ..... Page 34

II-2 b Etalement des huiles sur l'acier ..... Page 37

II-3 Interprétation des résultats à la lumière de récents travaux ..... Page 40

II-3 a Surface de haute et de basse énergie ..... Page 40

II-3 b Importance des phénomènes d'adsorption et des réactions chimiques en surface dans le cas des huiles synthétiques ..... Page 42

II-3 c La notion de tension superficielle critique de mouillage ..... Page 48

II-3 d Prévention de l'étalement des liquides sur les solides ..... Page 51

(α) Utilisation de liquides de nature polaire .. Page 51

(β) Mise à profit d'une réaction de surface .... Page 51

(γ) Application sur le solide de revêtements moléculaires de basse tension superficielle critique de mouillage ..... Page 52

III PREPARATION DE REVETEMENTS OLEOPHOBES ..... Page 53

III-1 Idées de départ ..... Page 53

III-2 Revêtements polysiloxaniques ..... Page 56

III-2 a Introduction ..... Page 56

III-2 b Films de diméthylpolysiloxane ..... Page 59

(α) A partir de diméthyldichlorosilane ..... Page 59

(β) A partir d'un fluide de diméthylpolysiloxane ..... Page 61

III-2 c Films de trifluoropropylméthylpolysiloxane ... Page 62

III-3 Revêtements polyacryliques et polyméthacryliques ..... Page 64

III-3 a Synthèse des acrylates et méthacrylates ..... Page 64

(α) Les alcools fluorés ..... Page 64

(β) Une nouvelle méthode de synthèse des esters acryliques et méthacryliques ..... Page 64

(γ) Synthèse détaillée du méthacrylate des H-1, H-1, H-7 dodecafluoroheptyle ..... Page 67

(δ) Résultats généraux ..... Page 68

III-3 b Polymérisation des esters ..... Page 70

(α) Polymérisation en masse et en solution ... Page 70

(β) Quelques essais de polymérisation en masse Page 71

(γ) Polymérisation en solution de AC3, AC5, AC7, MC3, MC5, MC7 ..... Page 73

III-3 c Technique d'épilamage ..... Page 73

IV PROPRIETES DE SURFACE ET PROPRIETES MECANIQUES DES EPILAMENS Page 74

IV-1 Introduction ..... Page 74

IV-2 Propriétés énergétiques superficielles des épilamens .. Page 77

IV-2 a Résultats et commentaires des essais de mouillage ..... Page 77

IV-2 b Tension superficielle critique de mouillage ... Page 82

IV-2 c Travail pratique de démouillage ..... Page 89

IV-3 Résistance aux nettoyages par ultra-sons ..... Page 94

IV-3 a Condition des essais ..... Page 94

IV-3 b Solvants et solutions détergentes ..... Page 94

IV-3 c Test de mouillabilité et résultats ..... Page 96

...

IV-4 Résistance au frottement des couches adsorbées ..... Page 98

IV-4 a Essais de frottement à sec ..... Page 98

IV-4 b Essais de frottement lubrifié ..... Page 100

V CONCLUSIONS GENERALES ..... Page 103

ANNEXES ..... Page 105

BIBLIOGRAPHIE.

# - I -

## POSITION DU PROBLEME

### I-1 FROTTEMENT ET LUBRIFICATION.

Si le frottement s'oppose au mouvement relatif des solides en contact, le graissage a pour but d'en limiter les effets.

L'emploi de lubrifiant remonte aux temps les plus reculés mais, ce n'est qu'à la fin du siècle dernier que furent effectuées les premières études théoriques de ces phénomènes (9).

Le sujet s'est avéré d'autant plus complexe qu'il relève à la fois de la mécanique, de la physique et de la chimie.

Les progrès réalisés à ce jour ne suffisent pas pour faire entrer l'ensemble des phénomènes observés dans le cadre d'une théorie cohérente. Néanmoins, l'abondance et la valeur des travaux de recherche auront contribué à identifier toute une gamme de frottements lubrifiés selon les conditions de pression et de vitesse (38).

Pour faciliter la compréhension de notre problème, nous rappellerons brièvement les différents modes de lubrification en précisant leur domaine de validité.

Le cas le plus commun est celui de deux surfaces planes entre lesquelles on a interposé une couche d'huile relativement épaisse.

Le déplacement d'une des surfaces par rapport à l'autre peut être réalisé par application d'une force infiniment petite. On dit que l'on a affaire à un graissage hydrodynamique. Ce type de lubrification régi par la mécanique des fluides visqueux, se rencontre fréquemment dans la pratique (système roulant à grande vitesse, palier supportant des charges très faibles, etc.). Il est caractérisé par l'absence d'usure, par une bonne évacuation de l'énergie dissipée et par un coefficient de frottement extrêmement faible dépendant essentiellement de la viscosité du lubrifiant.

Le graissage limite (ou lubrification "extrême-pression") diffère du précédent par l'épaisseur de la couche de lubrifiant interposée. Ce cas se rencontre lorsque les pressions

...

---

Les références bibliographiques ont été reportées à la fin de ce mémoire (renvois par numéros entre parenthèses).

De même, les précisions ou développements qui ne sont pas indispensables dans le cadre de l'exposé, sont réunis sous forme de notes au bas des pages ou reportés à la fin, sous forme d'annexes.

appliquées sont élevées ou encore quand l'insuffisance de lubrifiant ne permet pas l'établissement du régime hydrodynamique (c'est ce qui se produit par exemple au démarrage d'une machine). Les coefficients de frottement sont nettement plus élevés que précédemment et compris entre 0,01 et 0,1

La lubrification "extrême-pression" fait intervenir à la fois les facteurs d'adhérence, de structure et d'orientation moléculaire (129)(130) et bien entendu les propriétés de surface des solides (24).

L'adsorption semble y jouer un rôle primordial bien que les relations exactes entre ce phénomène et l'ensemble des paramètres qui conditionnent le frottement ne soient pas nettement établies.

Si on élimine les dernières assises moléculaires de lubrifiant, on retrouve le cas du frottement non lubrifié dont l'étude est liée à celle des surfaces de contact. Et, comme il est pratiquement impossible d'obtenir des surfaces parfaitement propres, il faut plutôt admettre ici le cas d'un "graissage incontrôlé" pour autant qu'une légère contamination des surfaces puisse être considérée comme un début de lubrification.

BOWDEN et TABOR (25) ont montré que l'effet de contamination des surfaces par adsorption de gaz (oxygène, azote, vapeur d'eau, etc ...) et à fortiori de molécules de corps gras, se traduit par une réduction considérable du coefficient de frottement par rapport au cas du frottement parfait entre surfaces vierges.

L'absence apparente de lubrification peut donc être considérée comme un phénomène de lubrification naturelle à sec, procédant par l'intermédiaire de films monomoléculaires adsorbés par les surfaces; l'absence réelle de lubrification correspondant au cas idéal du frottement de surfaces non polluées placées dans le vide.

...

## I-2 GRAISSAGE "EXTREME-PRESSION" DU SYSTEME : "PIVOT-CONTRE PIVOT" EN HORLOGERIE.

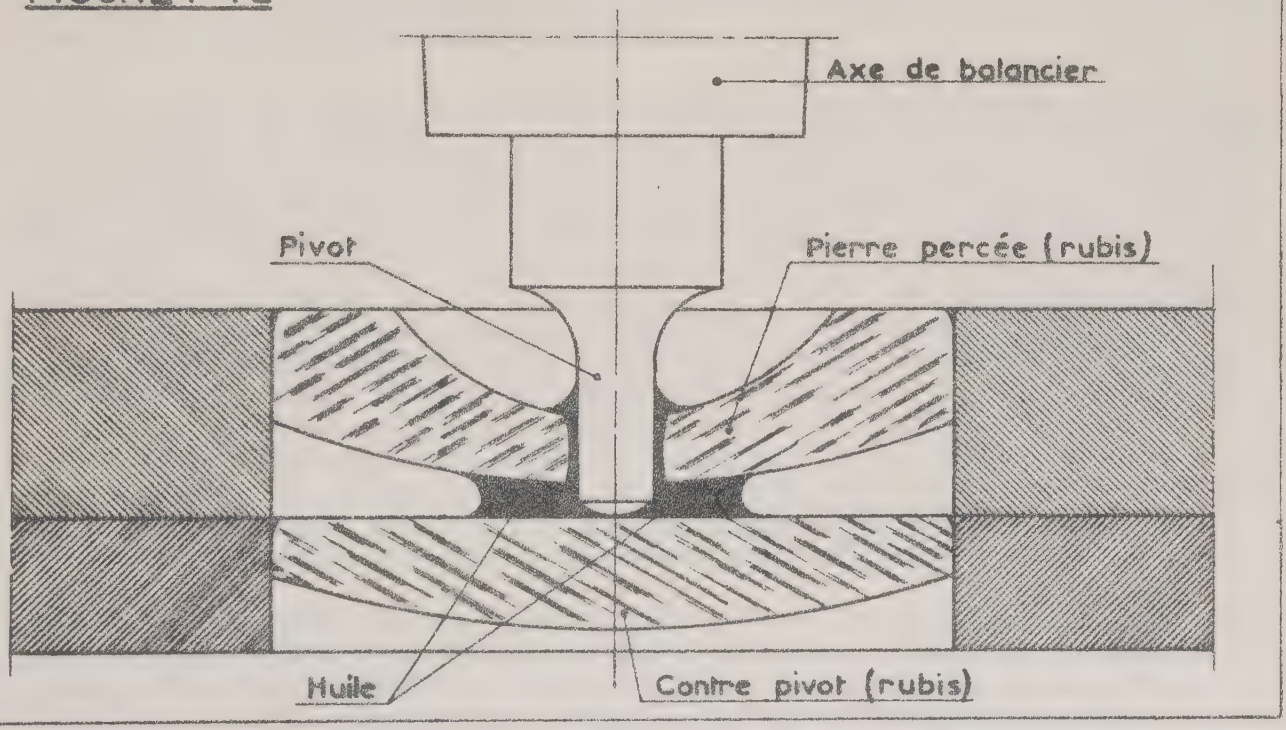
Pour abaisser le frottement, il est nécessaire de lubrifier les parties frottantes des mécanismes. Il en est ainsi pour la montre et en particulier pour ses pivots.

### I-2 a Considérations mécaniques.

Dans une montre, le balancier est supporté par un axe généralement en acier trempé dont chacune des extrémités se termine par un pivot, c'est à dire par une partie cylindrique de faible diamètre. La fixité transversale de l'axe de rotation du balancier est assurée par le fait que les parties cylindriques des pivots tourillonnent dans des "pierres à trous" en corindon ($Al_2O_3 - \alpha$) lesquelles sont solidaires du bâti.

Le positionnement longitudinal de l'axe par rapport au bâti est réalisé en utilisant deux butées de rubis (une à chaque extrémité de l'axe) contre lesquelles peuvent venir s'appuyer les extrémités, en forme de calotte sphérique, de chacun des pivots. Ces butées sont appelées "contre-pivots". La figure 1 représente à grande échelle une vue en coupe de l'une des extrémités de l'axe du balancier et des 2 pierres qui réalisent son positionnement longitudinal et transversal.

FIGURE : 1_




Précisons que dans le cas d'une montre bracelet homme, l'axe du balancier se termine par des pivots dont le diamètre n'excède pas 1/10 de mm. Le jeu du pivot dans le trou de la pierre est transversalement de l'ordre de 1/100 de mm tandis que le jeu longitudinal de l'axe est d'environ 3 à 5/100 de mm.

...

La vitesse maximum d'un point situé sur la partie cylindrique d'un des pivots n'est seulement que de 4 mm/sec, ce qui est très faible. Toutefois, ce même point parcourt plus de 200 m. par jour, environ 80 km par an soit 400 km entre deux graissages consécutifs (faits tous les 5 ans).

On peut montrer d'autre part que dans le cas où la calotte sphérique terminant l'extrémité du pivot est une demi-sphère, on a une pression au centre de 100 kgf par $mm^2$ (soit : $9,81 \times 10^8$ Pa) (*). Ces conditions de pression sont donc extrêmement sévères. Cela prouve que si l'on s'avisait de mettre en marche le balancier sans avoir lubrifié les parties frottantes, on ne tarderait pas à constater l'arrachement de particules, lesquelles provoqueraient l'arrêt rapide du balancier.

I-2 b Conditions de fonctionnement et lubrification.

Puisque les mouvements sont lents et les pressions spécifiques élevées, la lubrification est limite.

Par conséquent, il n'est pas possible de compter sur l'entrainement permanent d'un film d'huile suivant le principe du circuit fermé alimenté par un réservoir.

Le lubrifiant destiné aux pivots doit former sur les surfaces frottantes un film extrêmement adhérent réduit au cas limite à une couche monomoléculaire adsorbée de part et d'autre par les surfaces solides en contact.

De tels films doivent supporter les fortes pressions appliquées et isoler les surfaces d'une distance au moins égale à l'étendue du champ de forces superficiel émanant des solides. Le fait que le lubrifiant mouille partiellement les surfaces est incontestablement un facteur favorable à l'établissement de ce film. Mais, cela ne veut pas dire qu'il doit avoir tendance à s'étaler. En effet, si le lubrifiant s'étale inutilement sur les parties avoisinantes, il appauvrit du même coup les zônes soumises au frottement au niveau desquelles sa présence est indispensable. La petite goutte d'huile que les horlogers placent au point de contact "pivot-contre pivot" (1/20 de microlitre pour citer le cas des paliers) doit donc tenir parfaitement à cet endroit et jouer le rôle de réserve pour le renouvellement éventuel du film limite (ce dernier peut céder localement par suite des fortes pressions exercées sur le contre-pivot).

Ajoutons que cette huile d'horlogerie doit présenter une grande stabilité chimique si l'on veut éviter les phénomènes de résinification et la corrosion des organes métalliques. Elle doit enfin présenter de faibles variations de viscosité-température pour une utilisation permanente d'appareils de -30° C à +50° C.

...

---

(*) P. LANGUE - communication privée.

## I-3 L'HUILE D'HORLOGERIE.

## TENTATIVES POUR AMELIORER LA STABILITE ET LA TENUE EN PLACE.

### I.3 a Introduction.

Depuis une quarantaine d'années, de nombreux travaux ont permis d'améliorer la qualité des huiles d'horlogerie. La stabilité et la tenue en place sont à la base de cette recherche. Les huiles grasses naturelles peu stables ont été remplacées tout d'abord par des huiles mixtes, mélanges d'huiles grasses et paraffiniques, dont la tendance à l'étalement était corrigée en recouvrant préalablement les surfaces portantes d'un film mince d'acide stéarique.

Après la seconde guerre mondiale, ces lubrifiants ont été supplantés à leur tour par des huiles synthétiques douées d'une grande stabilité chimique et supposées non étalables. L'apparition assez récente des techniques de nettoyage par ultra-sons a remis en cause le problème de la tenue en place en rendant étalables certaines huiles synthétiques sur des surfaces rendues extrêmement propres par suite du nettoyage énergique.

### I.3 b L'huile d'horlogerie : Historique et produits usuels.

Jusqu'en 1925 environ, pour lubrifier les mouvements des montres, les horlogers ont fait appel aux huiles grasses naturelles constituées principalement de glycérides : l'huile d'olive, l'huile de pieds de boeuf (trioléine), les huiles de mâchoires de dauphin et de marsouin etc ... Les huiles d'une même origine avaient souvent des caractéristiques variables. Les défauts les plus graves étant leur tendance à s'évaporer, à s'épaissir et à déposer des gommes (résinification). Bref, ces lubrifiants n'étaient pas stables et en plus de cela, s'étalaient sur leurs supports. Un contrôle efficace des produits entra en vigueur avec la publication des premiers travaux de P. WOOG en 1925 (137)(138)(139).

Poursuivis au laboratoire central de la Compagnie Française de Raffinage, ceux-ci contribuèrent à élaborer deux types de lubrifiant pour l'horlogerie :

a) Les huiles CHRONAX : mélanges d'huiles grasses naturelles et d'huiles paraffiniques auxquels on ajoutait un anti-oxydant et un stabilisant, donc nettement plus stables que les huiles naturelles pures (32)(135)(141).

b) Les huiles MINERA : Principalement de nature paraffinique, conçues pour résister aux basses températures et laissant entrevoir de nouvelles possibilités de lubrification.

L'huile CHRONAX fut le chef de file des "huiles classiques" (mélange d'huile grasse naturelle et d'huile paraffinique) que l'on utilise encore de nos jours. Les huiles CHRONAX et surtout les MINERA présentant le grave inconvénient de s'étaler, P. WOOG imagina un procédé appelé "épilamage" lequel consiste à recouvrir les surfaces portantes d'un mince film d'acide gras (Epilamen). Le dépôt se faisant à partir d'un solvant volatil (134)(136)(138)(140).

...

L'idée était géniale puisque les huiles classiques ne s'étalaient plus sur des surfaces ainsi revêtues. Par la suite, on remarqua l'extrême fragilité de cet épilamen d'acide stéarique qui disparaissait lors d'un simple nettoyage du support dans les solvants chlorés usuels (trichloréthylène, tétrachloréthylène, etc ...).

Plusieurs fabricants proposèrent alors de synthétiser des huiles sur mesure répondant aux exigences de stabilité et de non-étalement.

Les premières huiles synthétiques furent à base de phosphate de tricrésyle et de trixylényle (33). En FRANCE, la C.F.R. proposa l'huile SYNTHAX dont le gros avantage était de ne pas s'étaler sur les rubis. Des huiles analogues furent proposées en ALLEMAGNE par la fabrique CUYPERS.

Néanmoins, le travail d'investigation le plus important fut soutenu pendant la seconde guerre mondiale par G.E. BARKER et ses collègues de l'Institut MELLON. Au cours de cette recherche intensive impliquant tous les liquides organiques qui présentaient des propriétés physiques et chimiques adéquates pour être de bons lubrifiants, il fut préparé plusieurs centaines de composés synthétiques et d'innombrables mélanges. Ces travaux ont permis d'orienter par la suite les recherches dans quatre voies principales : celles des diester, monoester, éther et éther-alcool.

## I-3 c Difficultés actuelles.

l'utilisation de lubrifiants synthétiques pour l'horlogerie s'est généralisée au cours de ces dix dernières années. Mais si les qualités de stabilité chimique des divers produits commerciaux sont indéniables, il n'en va pas toujours de même pour les propriétés de non-étalement. La tenue en place est souvent sujet à contestations. Par exemple : telle huile non étalable sur le rubis, mouille totalement le pivot en acier au point de disparaître par capillarité le long de celui-ci.

Ces faits très surprenants ont été observés en premier lieu par les utilisateurs de machines à nettoyer par ultrasons, ceux-là même qui ne pouvaient plus avoir recours au traditionnel épilamage à l'acide stéarique.

Les recherches empiriques menées ces derniers temps dans l'industrie horlogère ne semblent pas avoir apporté une solution valable au problème de l'étalement des huiles sur support d'acier et de rubis que nous nous proposons de reprendre à la base.

Ceci nous a conduit à établir un programme de recherches pour traiter d'une manière rationnelle le problème posé.

...

## I-4 PLAN DE NOTRE ETUDE.

La recherche d'un procédé assurant la tenue en place des huiles d'horlogerie implique avant tout la connaissance des facteurs qui conditionnent l'étalement des liquides sur les solides.

Or, ce sujet peu étudié est rendu d'autant plus rébarbatif qu'il exige une parfaite définition du liquide (structure moléculaire, propriétés physiques intrinsèques ...) et de l'état de surface du solide (énergie libre superficielle, couches d'adsorption ...).

De fait, les surfaces des solides sont nettement plus complexes que celles des liquides.

Sauf précautions spéciales, les surfaces solides sont en effet presque toujours souillées par des substances étrangères qui se trouvent attirées et fixées par suite du phénomène d'adsorption. Ces considérations montrent que le facteur "Etat de surface du solide" conditionne peut-être plus que tout autre l'étalement des huiles d'horlogerie.

°
° °

Après avoir jeté les bases d'une étude expérimentale du mouillage des solides par les liquides (II-1), nous envisagerons sur ce modèle l'étude systématique de la mouillabilité du rubis et de l'acier par les huiles d'horlogerie les plus représentatives en nous fixant des conditions strictes de définition des surfaces (II-2).

L'interprétation des résultats, faite à la lumière des plus récents travaux portant sur l'adsorption, les énergies superficielles libres des solides et la notion de tension superficielle critique de mouillage (II-3), nous conduira ensuite à rechercher des revêtements de basse énergie libre superficielle rendant oléophobes des surfaces de haute énergie comme le rubis et l'acier (III).

La résistance au nettoyage par ultra-sons et au frottement de ces couches oléophobes sera l'objet du dernier chapitre (IV).

...

# - II -

# BASES D'UNE ETUDE EXPERIMENTALE DU MOUILLAGE DES SOLIDES PAR LES LIQUIDES

## II-1 L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE.

### II-1 a Angle de raccordement - Mouillage et étalement.

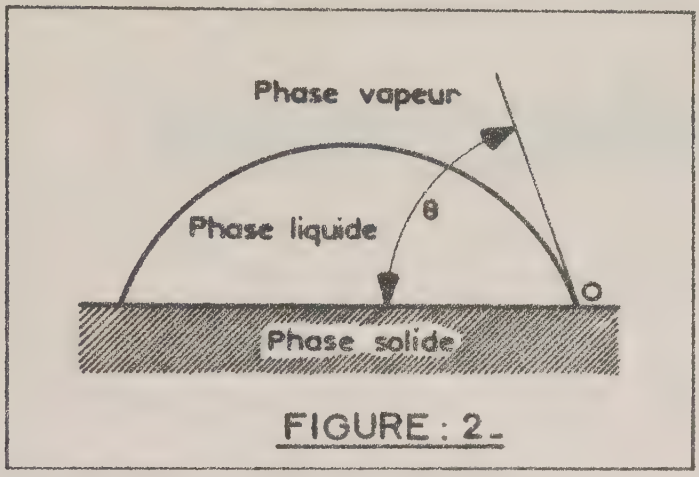



FIGURE : 2.

Soit une surface solide assimilable à un plan, sur laquelle on a déposé une goutte d'un liquide (fig.2). Supposons la goutte au repos et considérons un point O de la ligne de contact des 3 phases

On appelle angle de raccordement (ou angle de contact) l'angle formé par la tangente à la goutte au point où une coupe verticale passant par l'axe de la goutte rencontre le plan supposé horizontal de la surface solide. Cet angle désigné par le symbole $\theta$ est mesuré par convention dans la phase liquide.

Le mouillage et l'étalement sont deux effets capillaires très importants que l'on étudie généralement au moyen des angles de raccordement. Le terme mouillage s'applique aux surfaces solides et son sens bien intuitif évoque le contact intime établi entre le solide et le liquide. La plupart des chercheurs s'accordent, pour apprécier le degré de mouillage d'un solide par un liquide, à utiliser la valeur de l'angle de raccordement à la ligne commune aux trois phases : liquide, solide, vapeur.

Si l'angle $\theta$ est positif, le solide est partiellement mouillé.

Un angle de raccordement supérieur à 90° indique que le solide est difficilement mouillable par le liquide étudié.

L'expression "non mouillable" correspondrait à un angle de raccordement de 180°. En réalité, on l'emploie au sens large dans tous les cas où l'angle de raccordement est supérieur à 90°, (les gouttes du liquide pouvant rouler librement à la surface du solide).

Enfin, on dit qu'il y a étalement d'un liquide sur un solide, lorsque le liquide mouille complètement le solide ($\theta = 0$).

...

II-1 b Rappel de quelques considérations théoriques.

Il y a un peu plus de 150 ans, YOUNG (144) a admis que l'angle de raccordement traduit l'existence d'un équilibre de 3 forces au point O (figure 3).

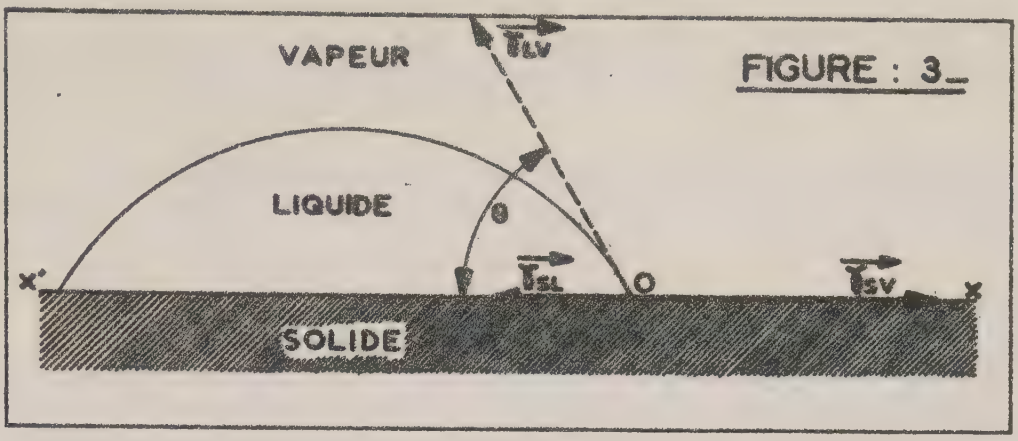



FIGURE : 3

Pour cela, il a assimilé les tensions superficielles à des vecteurs forces dirigés tangentiellement aux surfaces de contact.

A l'équilibre $\overrightarrow{\gamma_{SV}} = \overrightarrow{\gamma_{SL}} + \overrightarrow{\gamma_{LV}}$

soit en projetant les 3 forces sur l'axe x'x

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \qquad (1)$$

avec :

$\gamma_{SV}$ = tension superficielle solide-vapeur

$\gamma_{LV}$ = tension superficielle liquide-vapeur

$\gamma_{SL}$ = tension interfaciale solide-liquide

L'équation de Young, base d'importants travaux n'en a pas moins été très discutée du fait qu'elle considère des forces imaginaires utilisées uniquement pour la commodité d'un raisonnement mécanique.

Les critiques ont été analysées en détail par différents auteurs (15)(43)(76)(79)(2)(96).

Le travail réversible d'adhésion du liquide au solide fut formulé un peu plus tard par DUPRE (41).

Envisageons la mise en contact du liquide avec l'unité de surface du solide. Au cours de l'étalement du liquide sur le solide, il disparaît une unité de surface du solide et du liquide tandis qu'il apparaît une unité d'interface.

Le travail résultant est $W'_{SL} = - \gamma_{SV} - \gamma_{LV} + \gamma_{SL}$

Imaginons le processus opposé. La séparation du solide et du liquide exige le travail :

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \qquad (2)$$

Comme un travail ne peut pas être représenté par une somme de forces, il faut préciser que W est rapporté à l'unité de surface, le déplacement du point d'application de chacune des forces étant égal à 1.

La combinaison des expressions (1) et (2) conduit à l'équation dite de YOUNG-DUPRE :

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \qquad (3)$$

Cette équation permet d'éliminer deux paramètres difficilement mesurables : la tension superficielle solide-vapeur et la tension interfaciale solide-liquide et montre l'intérêt que présente la notion d'angle de raccordement.

Une autre grandeur est fréquemment utilisée : il s'agit du produit :

$$\tau = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta$$

appelé par FREUNDLICH "Haftspannung" (51) et connu sous le nom de tension d'adhésion.

$\tau$ est la différence entre $\gamma_{SV}$ et $\gamma_{SL}$, c'est à dire $(W_{SL} - \gamma_{LV})$.

°
° °

Le problème envisagé initialement d'un point de vue uniquement mécanique fut traité thermodynamiquement d'abord par SUMNER (125) ensuite avec beaucoup de rigueur par JOHNSON (71).

La notion de tension superficielle fait place à celle"d'énergie libre superficielle unitaire", l'équation d'YOUNG devient :

$$\gamma_{SV^\circ} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV^\circ} \cdot \cos \theta \qquad (4)$$

avec $\gamma_{SV^\circ}$ = énergie libre superficielle par unité d'interface solide-vapeur.

$\gamma_{SL}$ = énergie libre superficielle par unité d'interface solide-liquide.

$\gamma_{LV^\circ}$ = énergie libre superficielle par unité d'interface liquide-vapeur.

L'indice V° signifie que la phase gazeuse est constituée par la vapeur saturante du liquide. L'angle de raccordement utilisé ici est la valeur mesurée dans les conditions d'équilibre thermodynamique.

Remarque :

Nous croyons utile d'attirer l'attention sur l'utilisation de notations qui mène dès à présent à des confusions graves.

Jusqu'à ces dernières années en effet, l'énergie utilisable (énergie de HELMHOLTZ) était représentée en thermodynamique par la fonction A, la lettre F étant réservée à l'énergie libre.

En adoptant ces appellations, essayons de retrouver l'analogie tension superficielle ⟷ énergie libre superficielle unitaire. Considérons un liquide L et soit F son énergie libre. Voyons quels changements apporte à l'expression de la fonction F, la considération des phénomènes de surface. Il nous faut faire intervenir dans les transformations thermomécaniques à la fois le travail de volume et le travail de surface (45), ce qui entraine l'introduction de deux nouvelles variables : la surface $\sigma$ et la grandeur intensive correspondante $\tau$ .

De ce fait $\partial W = -P\,d\,V + \tau\,d\sigma$

(W = travail, V = volume, P = pression,
S = entropie, $\tau$ = tension superficielle,
H = enthalpie, U = énergie interne).

comme : $F = H - TS$

$dF = dH - TdS - SdT$

$dF = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$ puisque $H = U + PV$

mais : $dU = \partial Q + \partial W = TdS + \partial W$

(pour un processus réversible)

il vient $dF = -SdT + VdP + \tau\,d\sigma$

et puisque dF est une différentielle totale exacte

$$\tau = \left(\frac{\partial F}{\partial \sigma}\right)_{T,P}$$

$\tau$ représente bien l'énergie libre superficielle rapportée à l'unité de surface dans des conditions déterminées de température et de pression (61).

Il n'y aurait pas de contestation possible si la fonction H - TS n'avait pris récemment le nom d'Enthalpie libre (à la place d'énergie libre) s'écrivant G

...

(et non plus F). Ceci est d'autant plus grave que la lettre F représente à présent chez certains auteurs la fonction énergie libre de HELMHOLTZ.

Ainsi donc, puisque $\tau = \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma}\right)_{T,P}$ la tension superficielle est très exactement une enthalpie libre rapportée à l'unité de surface ou encore une enthalpie libre superficielle unitaire.

°
° °

S'appuyant sur les travaux de BANGHAM et RAZOUK (5) qui remarquèrent qu'à l'équilibre le solide est recouvert d'un film adsorbé de vapeur, HARKINS, LIVINGSTONE et BOYD (26)(64)(61)(62) remplacèrent l'équation (3) par :

$$W_{SL}^{*} = \pi_{SV} + \tau_{LV} (1 + \cos \theta_e) \qquad (5)$$

- où $W_{SL}^{*}$ représente le travail requis pour séparer le liquide du solide en abandonnant une surface vierge
- et $\pi_{SV}$ la pression de surface du film adsorbé.

Les résultats d'HARKINS et de ses collaborateurs nous permettent de serrer de plus près la réalité, mais, cette plus grande rigueur dans l'interprétation des faits s'accompagne nécessairement d'une complication des formules (cf. les conclusions de l'étude de J. HIRTZ (67) ).

D'ailleurs, il est des cas en pratique ne justifiant pas de prendre autant de précautions.

Ainsi, FOX et ZISMAN (49) ont montré l'équivalence de $W_{SL}$ et $W_{SL}^{*}$ dans le cas des interfaces "solide de basse énergie-liquide" ne faisant pas intervenir d'interaction liquide-solide (souvent des liaisons hydrogènes).

Par conséquent, si une goutte d'un liquide est déposée sur une surface d'énergie libre superficielle basse, il est possible d'évaluer avec une bonne approximation l'adhésion liquide-solide en appliquant la relation de YOUNG-DUPRE :

$$W_{SL} = \tau_{LV} \circ (1 + \cos \theta_e)$$

...

De même, la tension d'adhésion de FREUNDLICH peut s'écrire sous la forme simple :

$$\tau = \gamma_{LV^\circ} \cdot \cos \theta$$

°
° °

Une fois définies les notions de travail d'adhésion et de tension d'adhésion, il nous reste à préciser le domaine de variation de l'angle de raccordement ainsi que les conséquences que cela entraine en terme de mouillage.

L'équation (4) permet d'écrire :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV^\circ} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV^\circ}}$$

cos θ étant compris entre -1 et +1, il n'y a d'angle de raccordement que si :

$$-1 < \frac{\gamma_{SV^\circ} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV^\circ}} < +1$$

Partant de là, trois cas doivent être distingués :

a) $\frac{\gamma_{SV^\circ} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV^\circ}} < -1$ soit $\gamma_{SV^\circ} < \gamma_{SL} - \gamma_{LV^\circ}$

Le liquide ne mouille pas le solide et se rassemble en gouttes. Ex. : gouttes de mercure sur une surface plane de verre.

b) θ a une valeur déterminée, par ex. : eau sur graphite (θ = 87,7°); eau sur paraffine (θ = 104 à 111°). Le graphite et la paraffine, qui ne sont mouillés que partiellement par l'eau, sont des substances dites hydrophobes.

c) $\frac{\gamma_{SV^\circ} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV^\circ}} > +1$ soit $\gamma_{SV^\circ} > \gamma_{LV^\circ} + \gamma_{SL}$

Le liquide s'étale et mouille totalement le solide. Ex. : le n-Heptane s'étale sur du graphite.

...

Remarque :

Au lieu de considérer $\gamma_{SV^\circ} > \gamma_{LV^\circ} + \gamma_{SL}$, certains auteurs envisagent le coefficient d'étalement :

$$S_{L/S} = \gamma_{SV^\circ} - \gamma_{LV^\circ} - \gamma_{SL} \qquad (6)$$

C'est ainsi que COOPER et NUTALL (34) concluent :

si $S < 0$ : au mouillage imparfait du solide par le liquide

si $S > 0$ : au mouillage total du solide par le liquide (cas d'étalement).

ZISMAN (147) a montré qu'une approximation peut être tentée dans le cas d'un liquide organique s'étalant sur une surface organique solide. Dans ce cas en effet $\gamma_{SL}$ est négligeable devant $\gamma_{LV^\circ}$ et l'équation (6) devient :

$$S_{L/S} = \gamma_{SV^\circ} - \gamma_{LV^\circ}$$

et puisque nous sommes dans un cas d'étalement, $S > 0$ entraine :

$$\gamma_{SV^\circ} > \gamma_{LV^\circ} \qquad (7)$$

Par suite, il y a étalement quand l'énergie libre superficielle unitaire du liquide est inférieure à celle du solide.

Cette condition, bien qu'approchée, montre la nécessité qu'il y a d'envisager non seulement les tensions superficielles des liquides, mais aussi les énergies libres superficielles unitaires des solides, si l'on veut prévoir les phénomènes de mouillage et d'étalement.

...

## II-1 c La mesure des angles de raccordement.

Le mouillage d'un solide par un liquide peut être étudié en mettant en oeuvre deux types de méthodes (15)(58)(1)(3).

- les méthodes statiques : qui donnent la limite du mouillage, c'est à dire l'angle de raccordement à l'équilibre,

- les méthodes dynamiques : qui permettent de suivre l'évolution du mouillage et qui donnent également à l'équilibre l'angle de contact liquide/solide.

Comme nous avons à étudier un phénomène essentiellement dynamique, nous nous bornerons à considérer les méthodes de mesure dynamique de l'étalement d'une goutte sur une surface solide plane. Celles-ci peuvent être classées de la manière suivante :

(α) méthodes permettant de mesurer directement l'angle de contact Θ.

(β) méthodes donnant une valeur empirique de l'étalement du liquide sur le solide.

(γ) méthodes permettant de calculer indirectement l'angle de contact Θ.

Un bref rappel de ces diverses techniques sera suivi d'une discussion critique. Puis nous porterons notre choix sur l'une de ces méthodes.

(α) Mesure directe de l'angle de contact Θ.

Dans une enceinte maintenue à température constante, on dépose sur une surface solide plane une goutte de liquide. L'angle Θ est mesuré directement à des intervalles de temps déterminés.

Cette mesure peut se faire avec un rapporteur à partir du profil de la goutte projeté sur un écran. Il est en général plus commode d'évaluer Θ sur un agrandissement photographique.

La visée à travers un microscope de faible grossissement muni d'un oculaire à réticules spéciaux est également utilisée.

Enfin, il est possible de procéder à des mesures goniométriques directes en faisant appel à des dispositifs optiques convenables (47)(77)(85)(100)(126).

...

## (β) Mesures empiriques de l'étalement.

L'étalement du liquide est contrôlé en considérant l'une des fonctions suivantes :

$$\Delta = f(t) \qquad S = f'(t) \qquad \frac{\Delta}{V} = f''(t) \qquad \frac{S}{V} = f'''(t)$$

Ces différentes méthodes impliquent la mesure, soit du diamètre ($\Delta$), soit de la surface du cercle de contact (S). Ici la goutte est examinée suivant son axe de révolution. Les deux paramètres $\Delta$ et S peuvent d'ailleurs être rapportés au volume (V) de la goutte.

Différents auteurs ont utilisé ces méthodes qui ne diffèrent entre elles que par la technique, la quantité de liquide mise en jeu et la caractéristique utilisée pour évaluer le degré de mouillage (18)(23)(73)(108)(139).

## (Τ) Mesures indirectes de l'angle Θ.

### • A partir de la hauteur de la goutte.

L'angle de contact formé par une goutte de liquide sur une surface solide plane peut être calculé à partir des dimensions du profil de la goutte. L'évaluation est simple si la goutte est suffisamment petite pour être assimilable à un segment sphérique.

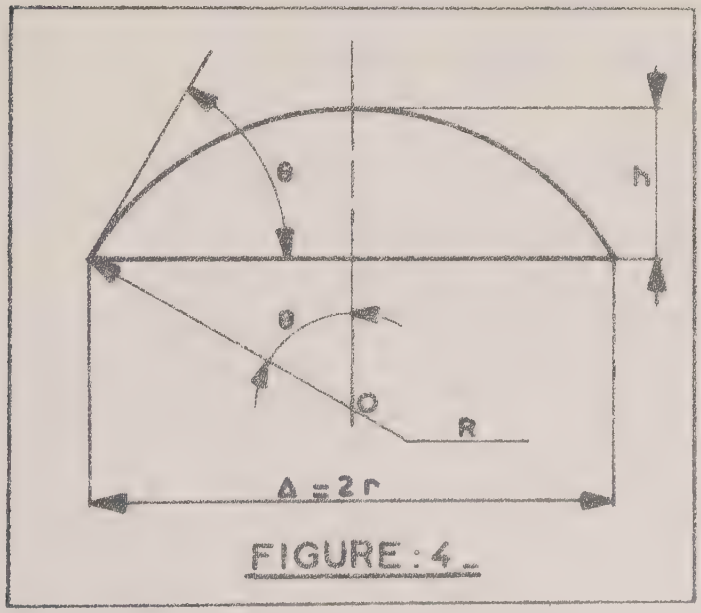



FIGURE : 4

Sur la figure 4, O est le centre de la sphère dont le rayon est R. La hauteur h de la goutte est $R(1 - \cos\Theta)$ et le diamètre $\Delta$ de base : $2R \sin\Theta$. En conséquence, le rapport de la hauteur à la largeur de la goutte est indépendant de R et égal à

$$\frac{1 - \cos\Theta}{2 \sin\Theta}$$

soit très simplement :

$$\boxed{\operatorname{tg}\frac{\Theta}{2} = \frac{2h}{\Delta}} \qquad (8)$$

MACK (89) et MACK et LEE (90) ont fait une étude détaillée de la méthode en précisant ses limites d'utilisation car lorsque la goutte atteint une certaine taille, la déformation dûe à la pesanteur doit être envisagée.

...

Remarque

Lorsque les gouttes sont très larges et présentent une portion de surface plane à leur partie supérieure (fig. 5) il reste malgré tout possible d'évaluer

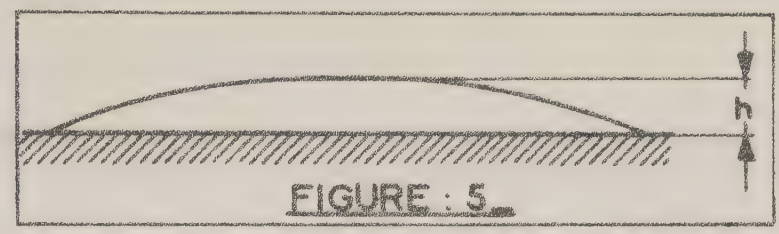


FIGURE : 5

l'angle de raccordement (104). Dans ce cas, $\theta$ est relié à h par la relation :

$$1 - \cos\theta = \frac{g.d.h^2}{2\gamma_L} \qquad (9)$$

avec g = accélération de la pesanteur

h = hauteur de la goutte

d = densité du liquide

$\gamma_L$ = tension superficielle du liquide.

● A partir de la surface de contact et du volume.

- Méthode de Bikerman

La détermination de la hauteur d'une goutte n'étant pas très commode, J.J. BIKERMAN a proposé de lui substituer dans le cas despetites gouttes approximativement sphériques, la mesure du diamètre de base de la goutte (13) (14).

La connaissance du volume de la goutte permet de déterminer $\theta$ à partir de la relation :

$$\frac{\Delta^3}{V} = \frac{24 \sin^3\theta}{\pi(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)} \qquad (10)$$

...

L'auteur a calculé les valeurs numériques de la fonction de droite en faisant varier $\Theta$. La table obtenue permet d'évaluer directement l'angle de raccordement connaissant $\Delta$ et V (14).

La relation (10) a été établie en admettant que la goutte déposée peut être assimilée à un segment sphérique (cf. figure 4).

Ainsi $\Delta = 2 R \sin \Theta$ (11)

Comme il est très difficile de déterminer le rayon de courbure de la goutte, R est exprimé à partir du volume.

Evalué en fonction de R et $\Theta$, le volume d'un segment sphérique a pour expression :

$$V = \pi R^3 \left( \frac{2}{3} - \cos \Theta + \frac{1}{3} \cos^3 \Theta \right) \quad (12)$$

La relation (10) se déduit de (11) et (12). Pour qu'elle soit utilisable, il faut bien entendu que la goutte déposée reste assimilable à un segment sphérique. Or l'effet de gravité n'est négligeable que si la goutte est très petite.

Cette conséquence résulte de ce que le rapport des surfaces aux volumes augmente lorsqu'on diminue la masse, les forces superficielles deviennent alors beaucoup plus importantes que les forces de pesanteur. Toutefois, pour des gouttes de très faible volume, l'erreur de lecture sur le diamètre augmente assez fortement et la détermination du poids de la goutte est de moins en moins précise.

L'emploi de gouttes dont le volume va de 2 à 8 microlitres (1 $\mu$l = $10^{-6}$ litre) est recommandé par J.J. BIKERMAN.

Dans ces conditions, les calculs de l'auteur montrent que pour les cas les plus défavorables, l'estimation de $\frac{\Delta^3}{V}$ à 3 % près cause une erreur d'environ 1 % sur l'angle de contact $\Theta$.

Des restrictions analogues ont été formulées par B. SCHREIBER (116).

...

- La méthode de SINGH

U.S. SINGH a montré que dans le cas de petites gouttes, il existe une relation géométrique entre l'angle de contact, l'aire recouverte par la goutte et le volume de la goutte (121).

Nous avons démontré que :

$$\operatorname{tg} \frac{\Theta}{2} = \frac{2h}{\Delta} = \frac{h}{r} \text{ (en posant } \Delta = 2\,r) \qquad (8)$$

Le volume V du segment sphérique exprimé en fonction de h et r s'écrit :

$$V = \frac{\pi}{6}\, h\, (3\, r^2 + h^2) \qquad (13)$$

Quant à la surface de projection de la goutte, c'est :

$$S = \pi R^2 \qquad (14)$$

h est tiré de (8) puis porté dans (13) :

$$V = \frac{\pi}{6}\, r \operatorname{tg} \frac{\Theta}{2}\, (3\, r^2 + r^2 \operatorname{tg}^2 \frac{\Theta}{2})$$

où

$$V = \frac{\pi}{6}\, r^3 \operatorname{tg} \frac{\Theta}{2}\, (3 + \operatorname{tg}^2 \frac{\Theta}{2})$$

soit

$$r^3 = \frac{6\,V}{\pi \operatorname{tg} \frac{\Theta}{2}\, (3 + \operatorname{tg}^2 \frac{\Theta}{2})}$$

et

$$r = \left[ \frac{6\,V}{\pi \operatorname{tg} \frac{\Theta}{2}\, (3 + \operatorname{tg}^2 \frac{\Theta}{2})} \right]^{1/3} \qquad (15)$$

En combinant (13) (14) et (15) on a la relation :

$$\boxed{\frac{S}{V^{2/3}} = \pi \left[ \frac{6}{\pi \operatorname{tg} \frac{\Theta}{2}\, (3 + \operatorname{tg}^2 \frac{\Theta}{2})} \right]^{2/3}} \qquad (16)$$

Une table qui figure en annexe de ce mémoire, donne les valeurs prises par la fonction de droite lorsque $\Theta$ varie de 0 à 90°.

...

Les limitations de la méthode de SINGH sont sensiblement les mêmes que celle de BIKERMAN.

Toutefois, si pour des gouttes de l'ordre du microlitre, l'erreur de lecture sur le diamètre $\Delta$ atteint 50 %, par contre la surface peut être évaluée avec une bonne précision grâce à un artifice qui sera exposé plus loin.

## ⑧ Discussion et choix d'une méthode.

Les conditions expérimentales sont supposées bonnes quand dans une mesure directe de $\Theta$, par observation du profil de la goutte, celle-ci épouse la forme d'une calotte sphérique régulière. Il est alors admis que les différences entre les profils réel et idéal sont faibles. Nous pensons au contraire que les erreurs se localisent toujours au voisinage immédiat de la ligne de raccordement, c'est à dire à l'endroit même où l'on mesure $\Theta$, la mesure comporte donc un grave inconvénient qui, pour n'être pas général, n'en est pas moins sérieux ... Nous avons écarté également les techniques empiriques qui ne permettent pas d'accéder à $\Theta$. Les autres méthodes offrent l'avantage de réaliser automatiquement la moyenne de tous les angles de raccordement existant le long du cercle de contact.

Puisque les rapports $\frac{\Delta^3}{V}$ et $\frac{S}{V^{2/3}}$ sont homogènes et les grandeurs V, S et $\Delta$ facilement accessibles, nous avons donc retenu dans un premier temps les méthodes de BIKERMAN et de SINGH pour les expérimenter en parallèle. Les essais ont montré que les résultats s'accordent dans le cas de gouttes de 2 à 4 microlitres si le mouillage est à symétrie radiale.

Quand les gouttes sont légèrement déformées, la mesure de $\Delta$ doit se faire en tirant une valeur moyenne des différents diamètres. Il s'agit là, bien sûr, d'une source d'erreurs. Nous avons donc finalement porté notre choix sur la méthode de SINGH.

...

## II-1 d Contrôle pratique du mouillage.

### Protocole des opérations.

#### (α) Principe.

Sur la surface plane et lisse d'une plaquette cylindrique de rubis ou d'acier, on dépose une goutte d'huile. L'étalement de la goutte est contrôlé en photographiant celle-ci au stéréomicroscope 30 secondes, une minute, dix minutes, deux heures, un jour et une semaine après la pose.

Les mesures sont effectuées par projection des clichés, elles consistent à évaluer l'aire de contact S correspondant aux différents états d'étalement de la goutte.

Le plus simple est de dessiner le cercle de contact (l'agrandissement est d'environ 15 fois) sur un papier calibré, que l'on découpé et pèse sur une balance de précision.

De la même manière, on photographie au stéréomicroscope une mire de précision de 1 cm. Le cliché subit un agrandissement analogue à celui des gouttes. On dessine, découpe et pèse un carré de 1 $cm^2$ de papier calibré à partir duquel il est possible d'évaluer la surface de contact S d'une infinité de gouttes, par simple comparaison des résultats des pesées.

Le poids des gouttes est déterminé par pesée des éprouvettes avant et après dépôt. La connaissance de la densité du liquide permet de déterminer le volume V. Les angles de raccordement sont alors déduits de la formule de SINGH.

Le protocole des opérations est schématisé par la figure 6.

#### (β) Appareillage pour le dépôt des gouttes.

Il consiste essentiellement en un corps de seringue hypodermique d'une capacité de 500 microlitres muni d'une aiguille calibrée. L'ensemble est maintenu perpendiculairement à l'éprouvette de rubis ou d'acier que l'on a placée sur une plaquette métallique à alvéoles.

Des aiguilles hypodermiques (modèle N 731 D'HAMILTON) en acier inox munies d'un raccord LUER et coupées à 90° permettent de déposer des gouttes de volume pratiquement constant, simplement en appliquant une pression régulière avec l'index sur le piston de la seringue. (On peut également utiliser un adaptateur CHANEY). Le volume des gouttes est pratiquement imposé par les diamètres intérieur et extérieur de l'aiguille.

...

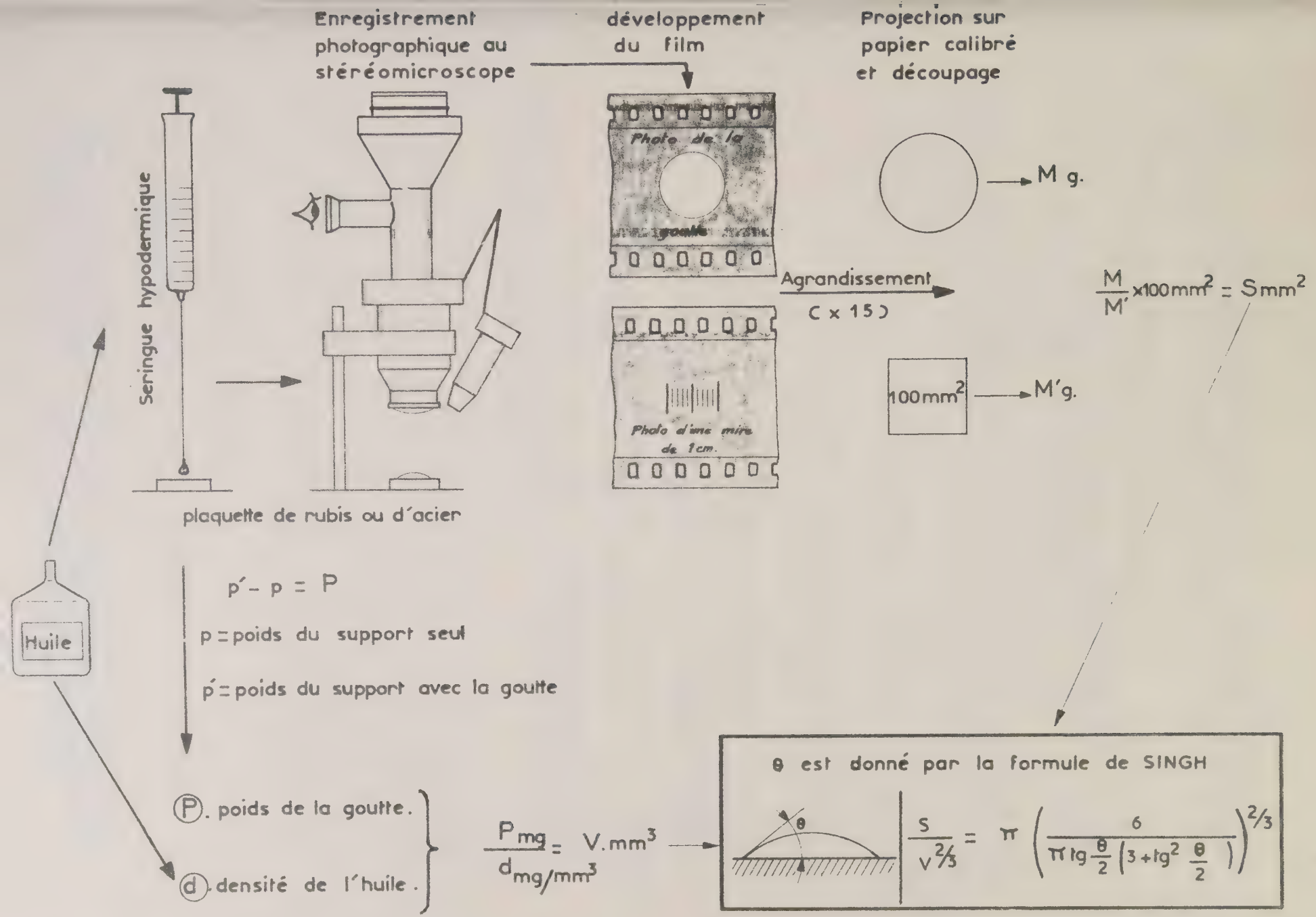



FIGURE 6 — Méthode de détermination de l'angle de contact LIQUIDE / SOLIDE.

Avec une aiguille du type N 731 (diamètre extérieur : 0,254 mm/diamètre intérieur : 0,127 mm) nous avons déposé une série de 20 gouttes d'huile de paraffine dont 17 d'entre elles pesaient : 2,60 $\pm$0,05 mg.

⑦ Mesure de l'extension des gouttes.

L'éprouvette qui supporte une goutte d'huile est amenée dans le champ d'un stéréomicroscope WILD M.5 par déplacement d'une platine à glissement.

S'il s'agit d'une plaquette de rubis, la goutte et son support sont éclairés par le haut sous une incidence de 15° grâce à un éclairage épiscopique muni d'une lampe à bas voltage.

Dans le cas d'une éprouvette d'acier, l'éclairage se compose :

1/ De deux systèmes épiscopiques placés en vis à vis attaquant la circonférence de la plaquette sous l'incidence minimum possible ($10° < \alpha < 15°$)

2/ D'une lampe d'ambiance de 100 watts à fond réflecteur. Cet artifice garantit l'observation convenable de gouttes de liquides incolores et transparents placées sur une surface brillante.

- Les gouttes sont photographiées à des intervalles de temps déterminés (progression logarithmique de t).

Le dispositif de prise de vues se compose d'une chambre avec obturateur captant 75 % de la lumière transmise (25 % étant réservée au contrôle visuel) et d'un chassis PLAUBEL pour film magazine 35 mm).

Pour des raisons techniques (évolution rapide des gouttes, prises de vues rapprochées) nous avons été amenés à minimiser au maximum les temps de pose. Le problème a été résolu en utilisant une émulsion panchromatique ultra rapide (27 din/400 ASA) en survoltant les lampes de 15 à 20 % pour augmenter l'intensité lumineuse et en traitant les films dans un révélateur énergique à fort contraste à base de chlorhydrate de para-aminophénol. Dans ces conditions, les temps de pose ont été ramenés à 1/2 - 1/5 de seconde.

⑧ Conditions expérimentales.

- La densité des huiles a été déterminée par la méthode du picnomètre à 20° et à 22° C.

- Les expériences d'étalement ont été effectuées à la température de 20°$\pm$1°C en ce qui concerne les huiles d'horlogerie et à 22°$\pm$1°C pour les essais de mouillage des épilamens de basse énergie (cf. paragraphe IV-2 a).

- Entre chaque mesure, les éprouvettes supportant les gouttes sont placées sous cloche dans une enceinte maintenue à 20°±1°C pour les essais d'étalement effectués avec les huiles d'horlogerie et à 22°±1°C pour les essais de mouillage des épilamens de basse énergie.

- Dans le premier cas, le degré hygrométrique de l'air est maintenu à 35 % en mettant dans l'enceinte un cristallisoir contenant une solution aqueuse saturée en chlorure de calcium avec beaucoup de sel en excès ($CaCl_2$, 6 $H_2O$). Dans le second, il est réglé à 55 % environ, en utilisant une solution aqueuse saturée en nitrate de calcium ($Ca(NO_3)_2$, 4 $H_2O$) avec beaucoup de sel en excès.

- Les photographies prises généralement 1', 10', 2 heures, 1 jour et 7 jours après la pose de la goutte permettent de tracer la courbe d'étalement $\Theta = f(\log t)$ et de déterminer l'angle de raccordement à l'équilibre. Quand un liquide mouille partiellement un solide, nous avons remarqué que la goutte évolue surtout dans les quelques heures qui suivent la pose et que l'angle $\Theta_e$ d'équilibre du système est pratiquement atteint au bout d'une semaine.

  Certains essais prolongés deux à trois mois ont prouvé que l'angle $\Theta$ ne varie pratiquement plus au delà de la première semaine qui suit la pose.

- L'état d'équilibre est atteint d'autant plus vite que le liquide est fluide. Mais la viscosité n'affecte nullement l'angle de raccordement à l'équilibre quand celui-ci a une valeur finie. (Il suffit pour s'en convaincre de mettre à l'essai deux huiles de diméthylpolysiloxane de 50 et 350 centistokes sur un revêtement de basse énergie libre superficielle. Ces deux huiles de tension superficielle pratiquement identique : 20-21 ergs/$cm^2$ admettent le même angle de raccordement à l'équilibre. Pour l'huile la plus fluide, cette valeur est atteinte au bout d'une quinzaine de minutes.

...

## II-1 e Définition des surfaces solides.

### ⓐ Recherche d'un état de surface homogène et reproductible.

Beaucoup de phénomènes que l'on pense pouvoir attribuer au comportement de l'état solide sont en réalité des phénomènes de surface dans lesquels le solide lui-même n'est pas physiquement mis en cause.

Aussi l'impossibilité d'obtenir des angles reproductibles sur la surface des solides (comme l'acier par ex.) est imputable à la contamination de ces surfaces bien plus qu'à l'imperfection des mesures. On comprend donc l'intérêt qu'il y a à définir parfaitement la surface des éprouvettes solides destinées aux essais de mouillage.

Les perturbations semblent avoir trois origines différentes :

- elles peuvent être macrogéométriques et en ce cas, elles affectent la planéité de l'éprouvette,
- elles peuvent être microgéométriques, ce qui se traduit par une élévation de la rugosité,
- enfin, elles peuvent être d'ordre moléculaire (*) pour le cas où la surface solide est recouverte d'un film d'adsorption mono ou plurimoléculaire.

Ces facteurs influencent à tel point le mouillage des solides par les liquides qu'on est tenté de rechercher l'état de surface le plus proche de la perfection.

Mais en ce domaine, plus que dans tout autre, il faut se rendre à l'évidence ... car pour autant qu'elle puisse être élaborée, une surface rigoureusement plane, vierge de tout contaminant d'adsorption est impossible à conserver; et plutôt que de définir un "degré de propreté" il est préférable de mentionner dans les moindres détails les techniques utilisées pour obtenir une surface homogène stable, en espérant que les renseignements fournis permettront de la reproduire aisément.

Avant de passer à la technologie de préparation des éprouvettes, rappelons que s'il est aisé de rendre une surface solide suffisamment plane au point de ne plus influencer la tenue en place d'une goutte de liquide, par contre, la rugosité microscopique est un facteur dont on ne se rend pas toujours maître.

...

---

(*) Nous préférerions dire "énergétiques" puisque cela revient à modifier considérablement l'énergie libre superficielle unitaire de la surface solide.

WENZEL (133) a admis empiriquement que l'angle de contact est fonction du rapport de la surface réelle à une surface idéalement polie de même forme et de mêmes dimensions.

La relation de WENZEL :

$$\cos \bar{\theta} = r \cos \theta$$

où $\bar{\theta}$ est l'angle de contact apparent, relie l'angle observé sur une surface rugueuse à l'angle $\theta$ d'équilibre sur surface plane.

Traitant du même sujet en 1944, CASSIE et BAXTER (29) démontrent que la rugosité de surface complique le problème de la détermination précise de $\theta$.

ZISMAN (145) admet de son côté que la surface solide doit être d'autant plus lisse que l'on mesure des petits angles de raccordement. En revanche, un haut degré de finition n'est pas aussi indispensable qu'on le pense généralement, quand la mesure concerne des angles compris entre 45 et 90°.

Dans un précédent travail (132) nous avons remarqué que si pour une rugosité (*) inférieure à 0,1 micron le mouillage est uniforme dans toutes les directions, ceci n'est plus vrai dans le cas de surfaces présentant des saillies et des creux de 0,2 à 0,3 micron. La goutte, en s'étalant plus rapidement dans le sens des sillons entraine une déformation du cercle de contact. C'est pour cette raison que certains auteurs ont cru qu'un angle de raccordement était susceptible de prendre diverses valeurs pour une même paire "solide-liquide". Ceci dit, il parait indispensable de contrôler par des méthodes optiques de haute précision la surface étudiée, faute de quoi la mesure d'un angle de raccordement perd toute signification.

Dans ce qui suit, nous décrivons le protocole de préparation de deux types d'éprouvettes. Les matériaux choisis étant le rubis ($Al_2O_3$ - $\alpha$) et l'acier au carbone. Il s'agit de deux cas d'espèces dont chacun exige un développement particulier.

Le traitement est prévu de manière à éliminer les perturbations dans l'ordre suivant :

a) Polissage de la surface.

b) Elimination des corps gras et substances adsorbées par le solide.

Nous envisagerons pour terminer le contrôle de l'état des surfaces sous le double aspect : planéité et rugosité.

...

---

*) rugosité qui sera définie en $\delta$ .

## ⓟ Polissage des éprouvettes de rubis et d'acier(94)(27)(6)

### • Plaquettes de rubis.

Ce sont des plaquettes cylindriques à faces parallèles, soit de 7,7 mm de diamètre et 0,6 mm d'épaisseur, soit de 9 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, débitées dans des mono-cristaux de rubis ("poires" élaborées à environ 2000°C).

Rappelons que le rubis est essentiellement de l'alumine - $\alpha$ dont la coloration rose-rouge est dûe à l'adjonction de 1 à 2 % de $Cr_2O_3$.

Le sciage crée des perturbations superficielles innombrables. L'une des deux faces de chaque éprouvette est soigneusement polie. Bloquées sur des plots (le collage se fait à chaud à l'acétate de polyvinyle) les pastilles se déplacent devant des meules d'étain enduites de poudre de diamant malaxée préalablement avec un peu d'huile d'olive. Les grains de diamant ont un diamètre variant de 0,5 à 3 microns.

L'opération dite de glaçage permet d'affiner le poli avec des brosses bronze utilisant une poudre de diamant de granulométrie inférieure à 2 microns.

Après polissage, les plots sont chauffés pour en retirer les pastilles. Celles-ci subissent un traitement au mélange sulfonitrique à chaud puis elles sont lavées à l'eau et rincées plusieurs fois à l'alcool isopropylique avant d'être séchées.

### • Plaquettes d'acier.

Nous avons travaillé sur un lot de plaquettes cylindriques en acier SULEM H4 à 0,6 % de carbone (acier trempé à 800°, revenu à 180° en 30 mn, dureté 60 Rc) de 0,55 mm d'épaisseur et de 11,8 mm de diamètre.

Après avoir été "dressée" sommairement, l'une des faces de chaque éprouvette est polie au "fini optique" de la manière suivante :

- Polissage proprement dit au disque :

  Les éprouvettes collées avec de la gomme laque sur plots, sont frottées une dizaine de minutes avec l'abrasif "Centriforce extra fine finishing M 303 1/2" (✱). Cette première opération est suivie d'un lavage au pétrole qui a pour but d'éliminer les grains d'abrasif.

- Glaçage à l'alumine précipitée 2 heures que l'on agglomère avec de la paraffine solide, de l'huile d'olive et un peu d'huile de paraffine (durée de l'opération 5 à 10' jusqu'à obtention du fini optique).

...

(✱) de l'AMERICAN OPTICAL Co.

Les éprouvettes sont alors détachées des plots, débarassées de tout contaminant par traitement dans une solution de soude à 5 % suivi d'un cycle de lavages à l'eau distillée et d'un rinçage dans l'alcool éthylique industriel.

Pour plus de sécurité, les éprouvettes subissent ensuite un passage prolongé dans le tétrachloréthylène. Elles sont lavées ultérieurement à l'alcool à 95 % et séchées dans de l'air chaud (60° C) préfiltré.

Ⓣ Nettoyage par ultra-sons et traitement thermique.

Le nettoyage commun des éprouvettes de rubis et d'acier se fait en deux temps. Les pièces subissent d'abord un traitement de trois minutes dans le tétrachloréthylène ($CCl_2 = CCl_2$) en présence d'ultra-sons puis après essorage, elles sont lavées trois minutes dans l'alcool éthylique ($C_2H_5OH$ à 95 %). Cette seconde opération est suivie d'un séchage centrifuge dans de l'air filtré et préchauffé à 60° C.

Les éprouvettes de rubis subissent en sus un traitement thermique de 2 heures à 900° C dans un four électrique de type SOLO. Ce traitement a pour but de détruire les molécules de solvant adsorbées par la surface des rubis. Au cours du refroidissement, il y a certes adsorption de gaz de l'air et surtout de vapeur d'eau, mais l'essentiel est de pouvoir compter dès lors sur un état de surface parfaitement reproductible.

● Dispositif expérimental.

Nous avons utilisé une installation de nettoyage industriel composée essentiellement d'un générateur d'ultrasons de 175 watts de puissance et de fréquence 1 MHz, et d'une machine à laver automatique "revolver". Cette dernière est équipée de 5 cuves en métal inox (disposées circulairement) dans lesquelles tournent 5 paniers en treillis d'acier inox contenant les éprouvettes à nettoyer. Les paniers sont solidaires d'un plateau rotatif et peuvent de ce fait être plongés automatiquement par transfert progressif dans chacune des cuves.

Seules les trois dernières cuves de l'appareil sont utilisées pour effectuer le cycle de nettoyage initialement prévu.

- la première cuve équipée à la base d'un transducteur piézo-électrique est remplie de tétrachloréthylène,

- la seconde renferme l'alcool éthylique de rinçage,

- la troisième enfin, balayée par un courant d'air chaud (60° C) préalablement filtré, est utilisée pour le séchage des pièces.

...

Nous avons toujours opéré dans des solvants purs et à une fréquence élevée puisqu'il importe avant tout d'éliminer les corps gras et autres molécules polaires adsorbées à la surface du rubis et de l'acier. L'action combinée du tétrachloréthylène et des ultra-sons constitue le couple le plus efficace mis en oeuvre actuellement (*) l'alcool éthylique garantit un rinçage rapide et favorise l'uniformité du séchage des pièces dans l'air chaud.

Après nettoyage, les éprouvettes doivent être manipulées à l'aide de pinces dégraissées, car tenues avec les doigts, même par la partie opposée au poli, les corps gras peuvent se déplacer et venir altérer la surface de travail.

### (δ) Contrôle de l'état des surfaces.

#### ● Etat microgéométrique des surfaces.

Pour apprécier le "poli" d'une surface, on définit généralement deux types de rugosité :

- la rugosité "R" est la distance entre le sommet le plus haut et le creux le plus profond, c'est à dire suivant la figure 7, la distance entre la ligne de base $L_g$ et l'enveloppe $L_h$.

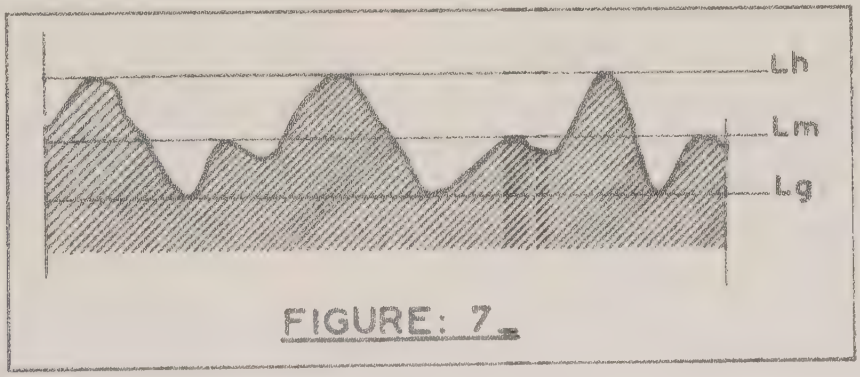



FIGURE: 7.

- La rugosité moyenne "$R_m$" étant la distance entre la ligne médiane $L_m$ et la ligne de base $L_g$.

Le haut pouvoir de définition du microscope interférentiel permet de distinguer les détails les plus fins des structures superficielles et de les interpréter à l'aide des bandes d'interférences. Nous avons fait appel à cette technique pour évaluer la rugosité de la surface polie des éprouvettes de rubis et d'acier.

...

(*) Mais il y aurait intérêt à généraliser l'utilisation de solvants chlorofluorés comme le FREON 113 (ou FREON TS).

Principe.

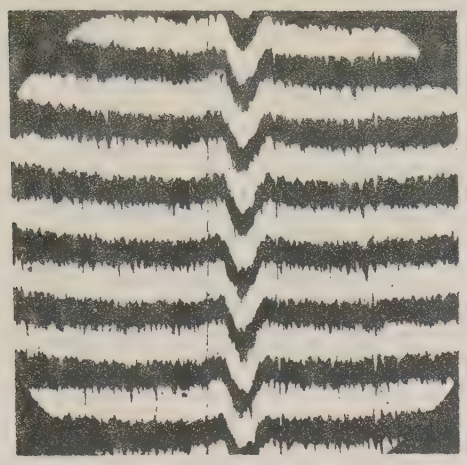


Fig. 8 - Surface métallique avec strie photographiée au microscope interférentiel. D'après ZEISS (127)

L'inclinaison d'une lame plan-parallèle sur le trajet du faisceau lumineux permet d'établir un système de franges d'interférences par le procédé du coin d'air. On explore alors la surface plane. Si celle-ci comporte un sillon (fig. 8) les bandes d'interférence sont déviées. L'importance de la déviation permet de déterminer la profondeur "t" du sillon.

Ainsi, soit :

"d" l'écartement entre les bandes

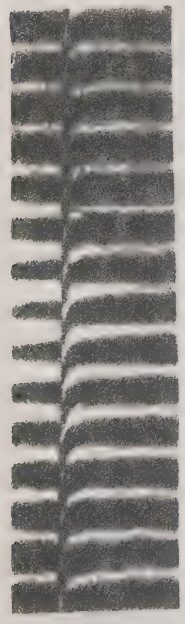
"a" leur déviation et $\lambda$ la longueur d'onde de la lumière utilisée, on a la relation :

$$t = \frac{a}{d} \cdot \frac{\lambda}{2}$$

a et d sont mesurés avec une regle graduée sur un agrandissement photographique. Avec la lumière du thallium ($\lambda$ = 0,54 micron), nous avons dans le cas de la fig. 8 :

a = 5 mm, b = 8,7 mm soit $t = \frac{5}{8,7} \cdot 0,27 \mu = 0,155 \mu$

Résultats



La surface de nos éprouvettes de rubis et d'acier a été explorée avec beaucoup de soins. La rugosité dans la majorité des cas reste inférieure à 0,05 micron. Il nous est arrivé cependant d'écarter quelques éprouvettes quand R dépassait 0,1 $\mu$ . La photo ci-contre est un exemple de plaquette de rubis striée probablement sur la fin du polissage par un éclat de diamant (R =0,18 $\mu$ Le sillon est d'ailleurs plus profond que large. La figure 10 se rapporte à la surface d'une éprouvette métallique présentant une légère strie de 0,08 micron de profondeur.

...

● État macrogéométrique des surfaces.

Si la microscopie interférentielle permet d'évaluer la rugosité des surfaces, elle est d'un emploi très commode également pour en déterminer les défauts de planéité. Le principe de ce contrôle repose sur le fait que les bandes d'interférence représentent les intersections d'une famille de plans parallèles avec la surface à examiner (74).

Comme ils ont entre eux un écartement d'une demi longueur d'onde $\frac{\lambda}{2}$ = 0,27 micron, il s'ensuit que les bandes d'interférence sont la projection sur la surface examinée de lignes de niveaux séparées entre elles par des différences de cotes de 0,27 micron.

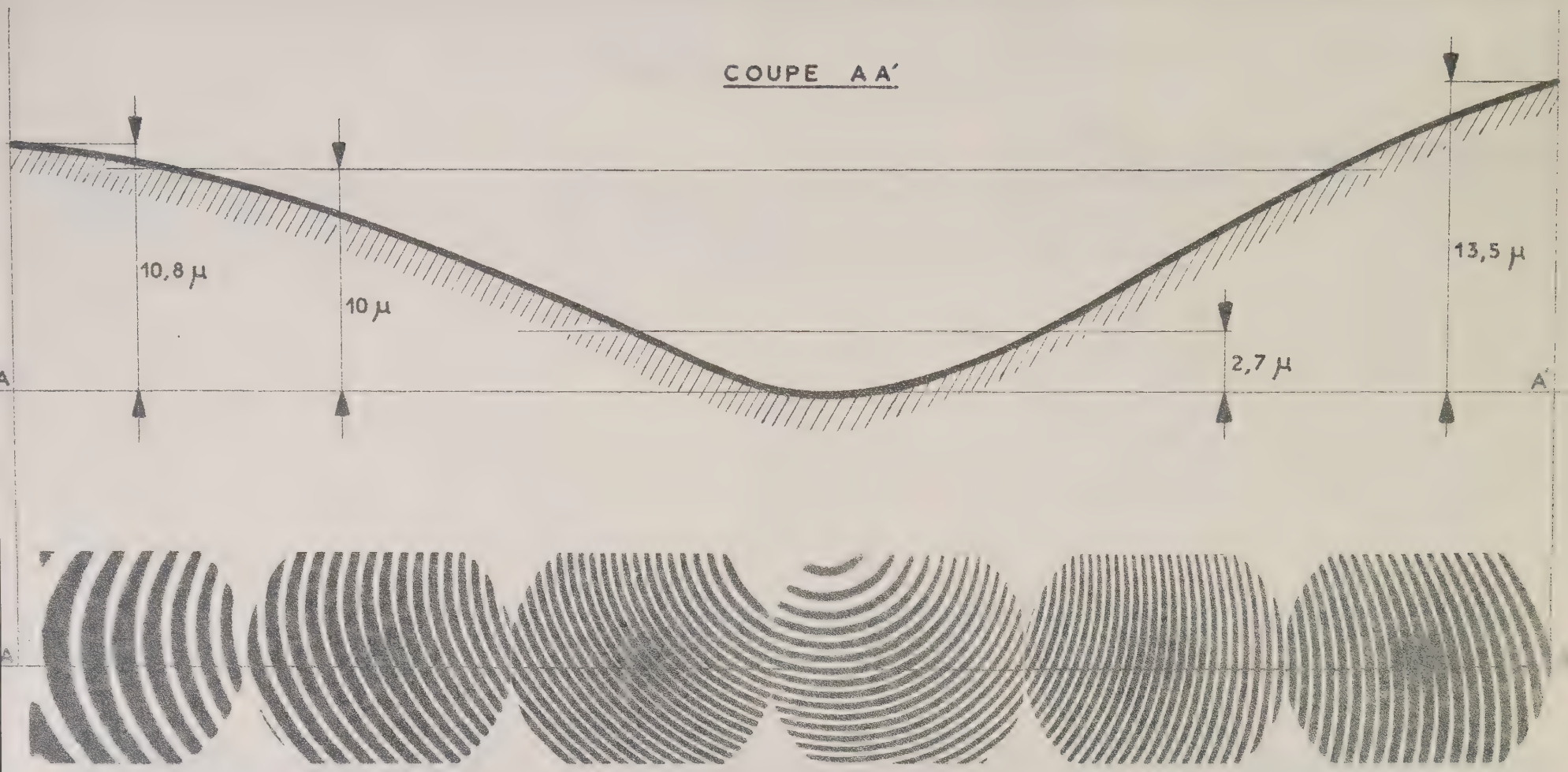
Les 2 cas concrets suivants sont des exemples d'application de la méthode à des éprouvettes d'acier.

La figure 9 représente les bandes d'interférence d'une éprouvette que nous avons éliminée. En effet, la coupe AA' de cette éprouvette, après reconstitution, montre qu'il existe entre son centre et l'un de ses bords, une différence de planéité d'environ 13 microns.

La figure 10 représente le profil reconstitué d'une éprouvette ayant été reconnue expérimentalement apte aux essais d'étalement. Son défaut de planéité n'est que d'environ 2,2 microns. Le tri des éprouvettes a été effectué à partir de ce critère.

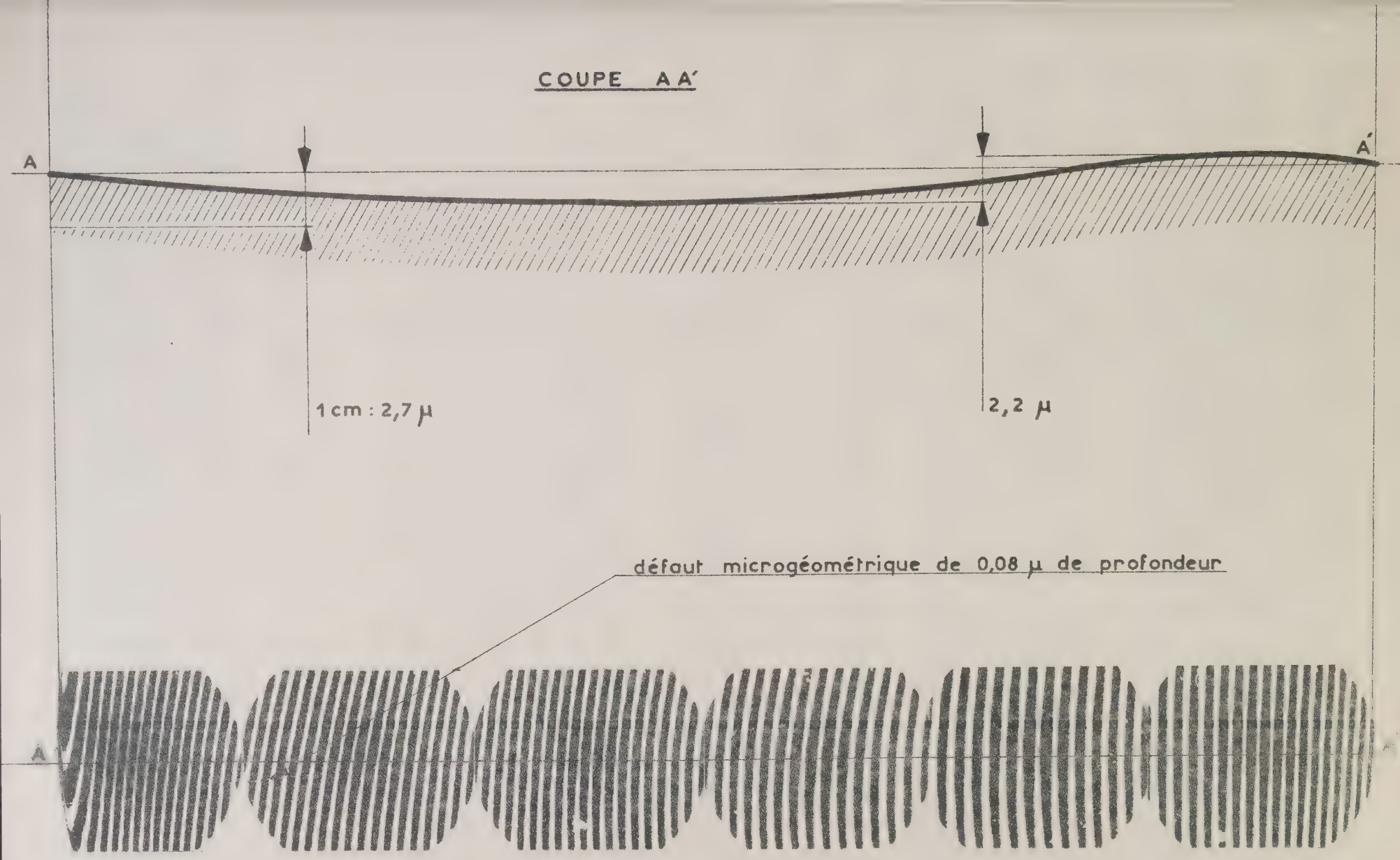
Les éprouvettes en rubis qui ont une rigidité nettement supérieure à celle de l'acier ne présentent pratiquement pas de défaut de planéité.

...




"Exemple d'éprouvette présentant un défaut de planéité sensible" (Défaut macrogéométrique)

FIGURE = 9 _Contrôle de la planéité des éprouvettes métalliques au microscope interférentiel




"Exemple d'éprouvette considérée comme pratiquement plane."

FIGURE = 10 - Contrôle de la planéité des éprouvettes métalliques au microscope interférentiel.

## I 2 MOUILLABILITE DU RUBIS ET DE L'ACIER PAR LES HUILES D'HORLOGERIE

Il y a deux ans, avant d'entreprendre l'étude systématique de la mouillabilité de surfaces planes de rubis et d'acier par les huiles d'horlogerie, nous nous étions livrés à une recherche bibliographique dans l'espoir d'y trouver quelques points de repère. Les résultats dégagés ne purent malheureusement être utilisés car leur confrontation s'avérait franchement décevante. La plupart du temps, les conditions des essais n'étaient pas même définies.

Il n'est besoin, pour illustrer cet état de choses, que de rappeler les contradictions auxquelles on aboutissait alors journellement. Entre autres : l'huile X réputée non étalable, s'étale sur des supports nettoyés par ultra-sons dans des solvants chlorés sans que l'on puisse donner une explication valable du phénomène. Le tableau que nous brossons ci-après (*) ainsi que l'interprétation des résultats faite à la lumière de récents travaux (paragraphe II-3) met en évidence les écueils auxquels se sont heurtés nos prédécesseurs.

Les conclusions émises contribueront à élargir le champ des connaissances dans le domaine de l'étalement des liquides sur les solides.

### II-2 a Comportement des huiles sur le rubis.

Dans l'impossibilité d'expérimenter l'ensemble des lubrifiants d'horlogerie commerciaux, nous avons été amenés à choisir dans chacune des diverses classes, l'huile la plus représentative.

En conséquence, nous avons retenu pour nos essais :

- l'huile 640-V-100 RHODORSIL (méthylphényl polysiloxane (**)
- une huile de paraffine extra fluide (rigoureusement pure)
- l'huile MINERA C (huile de nature paraffinique)
- l'huile SYNTHAX V (huile synthétique à base de tricrésyl phosphate et d'huile de pied de boeuf)
- l'huile ANDEROL L-416 (huile synthétique du type diester)
- enfin, une huile synthétique du type éther-alcool

...

---

(*) Il s'agit d'un résumé d'essais dont une partie a déjà été publiée (132).

(**) Remarque : L'huile 640-V-100 n'est pas un méthylphénylpolysiloxane pur. La détermination de la tension superficielle = 19,3 ergs/cm$^2$ à 25° C (Résultat confirmé par un autre laboratoire (30)) ainsi qu'une distillation sous pression réduite avec analyse IR des diverses fractions recueillies (12) indiquent la présence probable de petites quantités du tétramère cyclique méthylpolysiloxanique : $[(CH_3)_2\ Si\ O]_4$ . Ces observations ont été faites alors que les essais étaient terminés.

Les spectres d'absorption infrarouges de ces huiles ont été enregistrés entre 2,5 et 25 microns. Nous les avons comparés avec les spectres IR de trois produits purs : une huile de paraffine (NUJOL), une trioléine purifiée (PROLABO), du tricrésylphosphate pur (PROLABO), et avec les spectres publiés par GLASER (56).

Une seule remarque doit être formulée, elle concerne l'huile MINERA C.

Le spectre IR de cette huile est identique à celui du NUJOL, toutefois nous avons noté un maxima d'absorption à 1740 $cm^{-1}$ correspondant à la bande d'absorption [$\nu$ (c = O)] caractéristique des esters.

Cette huile contrairement à ce qui a été dit jusqu'alors ne serait donc pas uniquement de nature paraffinique et il faut envisager l'adjonction en faible quantité d'un additif qui est très probablement un ester aliphatique.

Nous avons contrôlé l'étalement de chacune des huiles sur plaquette de rubis dans les conditions précédemment décrites.

L'allure des courbes cos $\theta$ = f (t) pour chacune de ces huiles (fig. 11) permet de classer les lubrifiants en deux catégories : ceux qui s'étalent et ceux qui ne s'étalent pas.

Trois lubrifiants mouillent partiellement le rubis. Une moyenne établie sur une dizaine d'essais pour chacune de ces huiles permet d'évaluer dans chaque cas l'angle de raccordement à l'équilibre probable,

- soit pour l'huile SYNTHAX V : $\theta = 14 \pm 2°$
- et pour l'éther-alcool et l'huile ANDEROL : $\theta = 28 \pm 1°$

L'huile 640-V-100 est incontestablement le liquide le plus étalable. L'huile de paraffine a montré également une très forte tendance à mouiller totalement le rubis. Il en est de même pour l'huile MINERA C, bien qu'à un degré moindre.

- Rôle des molécules d'eau adsorbées à la surface du rubis.

Au début de notre recherche, nous avons remarqué que l'angle de raccordement d'une goutte d'ANDEROL ou de l'éther-alcool sur le rubis, variait sans raison apparente suivant le type de nettoyage.

En effet, des variations extrêmement sensibles étaient observées quand on passait d'une éprouvette de rubis nettoyée normalement à une même éprouvette traitée ultérieurement 3 minutes au perchloréthylène en présence d'ultra-sons (fig. 12).

...

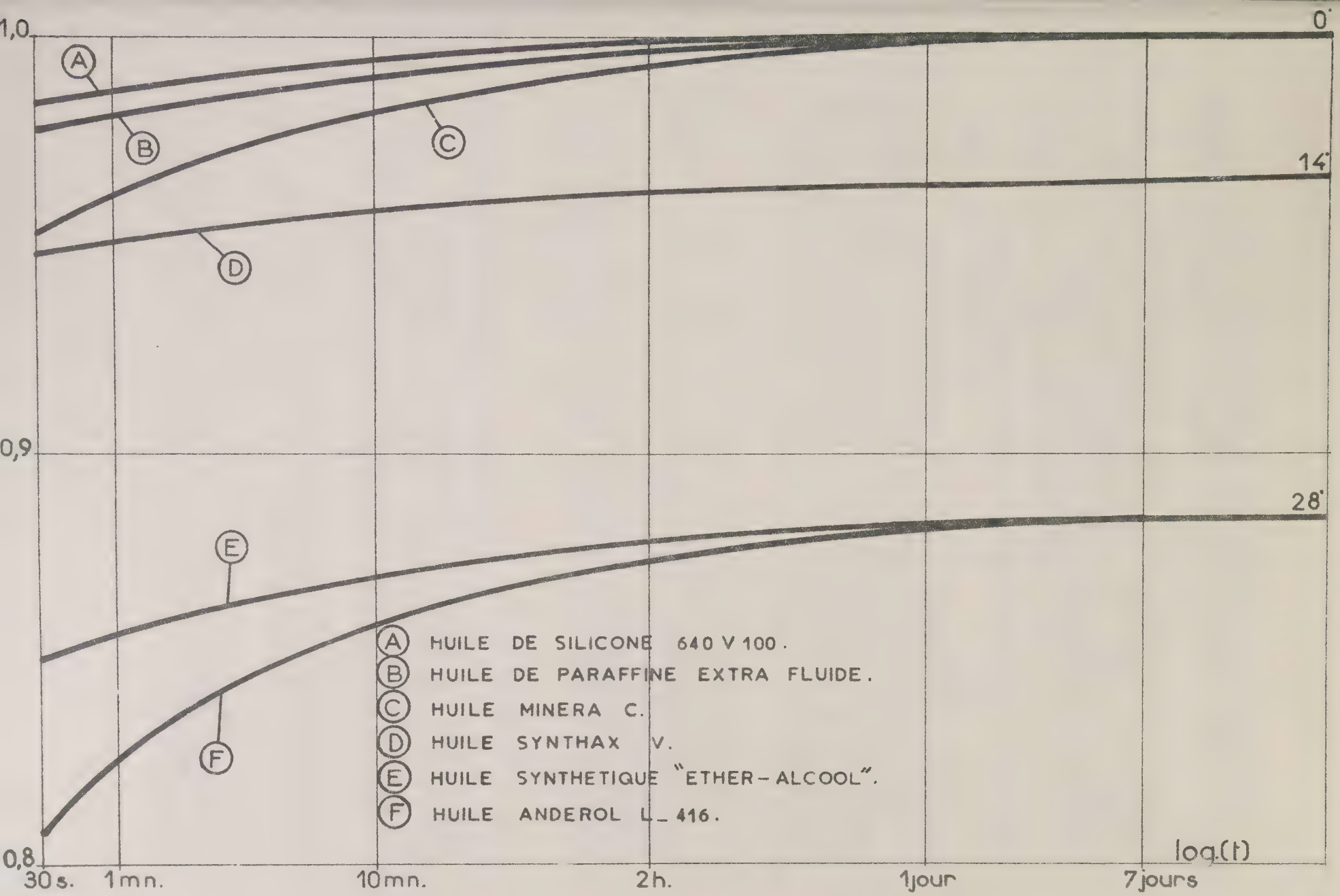



FIGURE : 11 _ Etalement de quelques huiles d'horlogerie sur rubis.

Tout en conduisant ces essais, nous prenions connaissance de travaux portant sur l'adsorption des molécules d'eau à la surface du saphir (53).

A l'occasion de cette étude, FRISCH et HARGARTER ont montré que les molécules d'eau adsorbées à la surface du saphir sont liées de deux façons. La liaison la plus faible entre l'$Al_2O_3$ - $\alpha$ et l'eau est supprimée à une température de chauffage inférieure à 50° C et la plus forte à une température de chauffage supérieure à 200° C.

Nous avons aussitôt cherché à vérifier qualitativement ces hypothèses.

Des éprouvettes de rubis traitées par le procédé classique de nettoyage ont été chauffées à 220° C pendant 2 heures dans un dessicateur sans graisse contenant du $Ca\ Cl_2$ anhydre. Après refroidissement à 20° C, nous avons mesuré l'étalement de gouttes d'ANDEROL sur ces plaquettes de rubis déshydratées. Dès qu'une éprouvette est sortie du dessicateur, elle se trouve au contact de l'atmosphère du laboratoire. On dépose alors immédiatement la goutte d'huile.

La figure 12 montre que les angles de raccordement obtenus dans ces conditions sont très faibles, d'autant plus faibles d'ailleurs que l'opération est menée rapidement. En effet, une fois sorti du dessicateur, le rubis adsorbe des molécules d'eau lesquelles stoppent immédiatement l'extension de la goutte. Nos essais sont seulement qualitatifs, mais avec un appareillage approprié et en opérant en atmosphère déshydratée, il est certainement possible d'accéder à des résultats plus précis.

## II-2 b Etalement des huiles sur l'acier.

Lorsque nous parlons d'étalement des huiles sur l'acier, nous sommes en fait fort éloignés de la réalité puisque l'état de surface sur lequel nous raisonnons a subi à l'air l'influence de phénomènes aussi différents que l'oxydation superficielle, l'adsorption superficielle, etc ...

L'analyse des innombrables travaux qui ont été faits depuis une quarantaine d'années sur l'oxydation du fer (10), nous incite à une extrême prudence.

Il faut bien voir qu'un film mince, soit d'oxydes, soit mixte (oxydes, sulfures et nitrures) dont l'épaisseur varie d'une dizaine à quelques centaines d'angströms, recouvre toujours la surface des métaux. C'est après élaboration

...

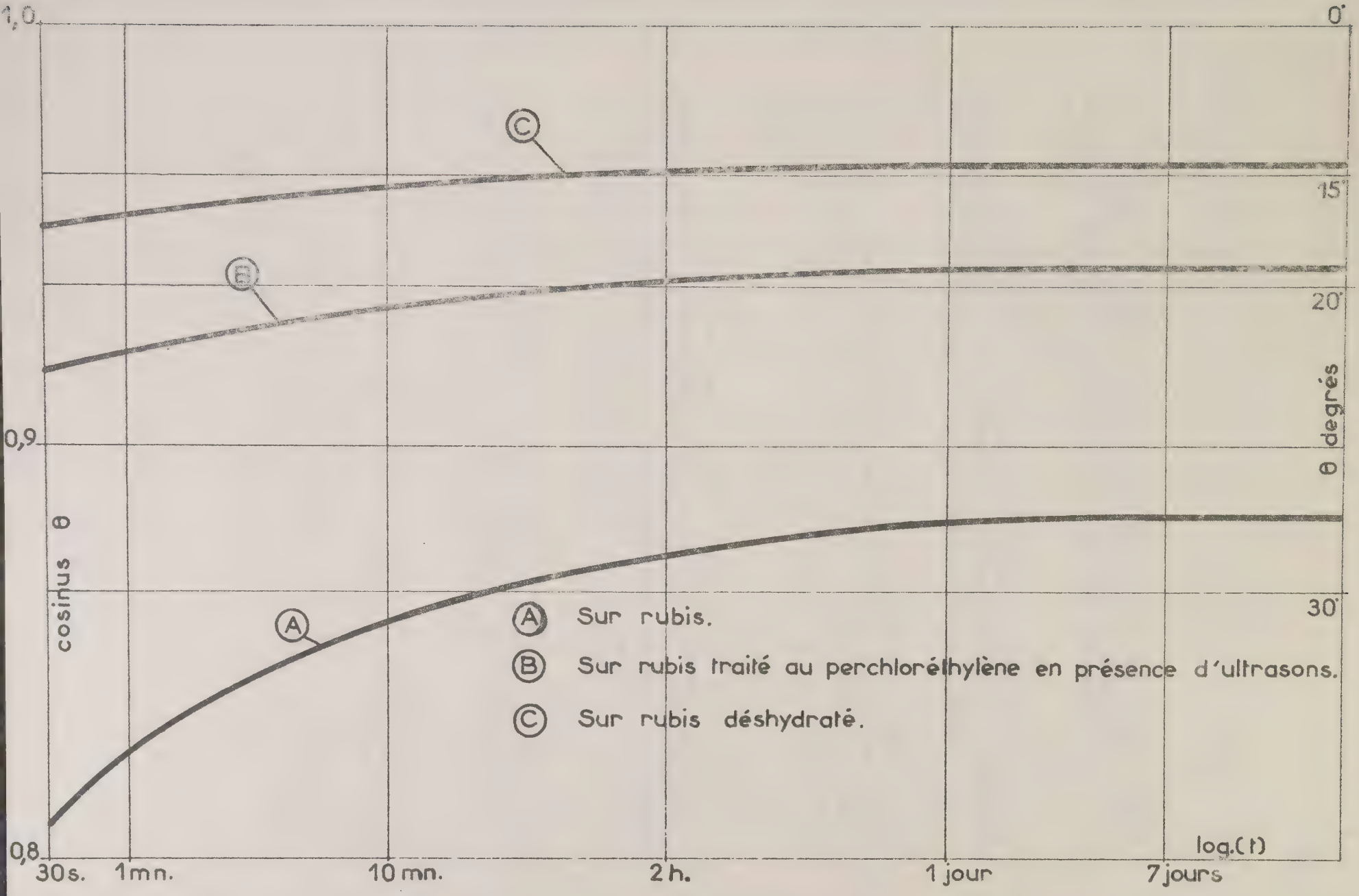



FIGURE : 12 _ Etalement de l'huile ANDEROL L_416.

du matériau à haute température que cette évolution chimique s'opère. Parallèlement, la surface joue le rôle de piège en adsorbant toutes les impuretés gazeuses de l'atmosphère de travail.

Aussi le problème est-il de savoir si de telles couches d'oxydes et de sulfures peuvent modifier profondément les propriétés de mouillabilité des surfaces.

En fait, d'un point de vue essentiellement énergétique, comme nous le verrons plus tard, les films d'oxydes, de sulfures, de nitrures, etc ... sont des surfaces de haute énergie , au même titre que l'acier. Par conséquent les conditions de mouillage seront sensiblement analogues.

C'est sur des éprouvettes d'acier définies par les opérations du paragraphe II-1 e, donc recouvertes d'un film essentiellement composé d'oxydes ayant vraisemblablement adsorbé à son tour un lit de molécules des deux solvants de nettoyage ($CCl_2 = CCl_2$ et $C_2H_5$ OH) que nous avons déposé des gouttes de différentes huiles d'horlogerie.

Nous avons fait également quelques essais d'étalement sur des éprouvettes flambées soit dans une flamme réductrice soit dans une flamme oxydante et refroidies ensuite dans un dessicateur à acide sulfurique.

Les résultats obtenus permettent d'affirmer que si dans le cas du rubis il était possible de faire une distinction entre deux types de lubrifiants : ceux qui s'étalent et ceux dont la tenue en place est bonne, par contre le mouillage total des éprouvettes d'acier, y compris par les lubrifiants synthétiques semble général, pour peu que l'on évite le contact prolongé avec l'atmosphère polluée du laboratoire (vapeur d'eau, vapeur de solvant).

...

## II 3 INTERPRETATION DES RESULTATS A LA LUMIERE DE RECENTS TRAVAUX.

### II-3 a Surfaces de haute et de basse énergie.

La surface des solides est une région de déséquilibre atomique puisque les structures s'altèrent forcément au voisinage de la surface, et électronique du fait qu'il y a un certain nombre de valences non satisfaites. LANGMUIR (84) fut le premier à remarquer que les forces causant l'adsorption trouvaient leur origine dans le champ non compensé qui émane des atomes situés à la surface des solides. En 1916, il affirma que le champ "adsorptif" n'était autre que le champ résiduel des électrons de valences (non satisfaites) des atomes superficiels (80).

MORLOCK (98) a montré l'intérêt que présente la notion générale du champ de forces superficiel des solides, puisqu'elle permet d'expliquer de façon satisfaisante le mécanisme de phénomènes extrêmement importants comme la catalyse, l'adsorption, l'adhésion, le mouillage, etc ...

Les vues de SINNOTT (122) contribuent à une meilleure connaissance des champs émanant des solides, suivant la nature des liaisons assurant leur texture interne.

Ainsi dans le cas des solides moléculaires où il n'y a ni charges électriques, ni paires d'électrons, mais seulement des molécules maintenues ensemble par les forces de VAN DER WAALS, le déséquilibre électronique superficiel n'est pas aussi important que dans le cas des solides métalliques qui possèdent dans leur structure des électrons libres.

Par conséquent, les surfaces solides correspondant aux divers types de structures possibles (solides métalliques, ioniques, covalents, moléculaires) seront caractérisées par des énergies libres superficielles plus ou moins grandes (107)(52)(97)(91)(18).

Il ressort des données publiées que si les liquides (*) ont des énergies libres superficielles unitaires inférieures à 100 ergs/cm$^2$ à la température ordinaire, les solides durs ont des énergies libres superficielles spécifiques variant de 500 à 5000 ergs/cm$^2$. Les valeurs sont d'autant plus élevées que la dureté et le point de fusion sont plus grands.

...

---

(*) Il faut exclure les métaux liquides.

Des exemples nous sont fournis par les métaux ordinaires, les oxydes métalliques, les nitrures, les sulfures, la silice, le verre, l'$Al_2O_3$ - $\alpha$, le diamant etc ... Par opposition, les solides organiques réputés pour être mous et ayant des PF bien moins élevés, ont des énergies libres superficielles spécifiques inférieures à 100 ergs/cm$^2$. C'est le cas par exemple des cires, des polymères organiques solides, des matières plastiques conventionnelles et de la plupart des composés organiques solides.

En 1950, deux termes ont fait leur entrée dans le vocabulaire du "physico-chimiste américain" : "solides de haute énergie" et "solides de basse énergie". Cette terminologie est proposée par FOX et ZISMAN (48) pour nommer les surfaces solides caractérisées respectivement par de hautes et de basses énergies libres superficielles spécifiques unitaires.

°
° °

Au paragraphe II-1 b, nous avons déduit une condition approchée traduisant l'étalement d'un liquide sur une surface solide plane. Dans ce cas, en effet :

$$\gamma_{SV^\circ} > \gamma_{LV^\circ} \qquad (7)$$

Nous pensons utile de revenir sur cette inégalité.

Puisque les énergies libres superficielles des liquides organiques sont relativement basses (c'est à dire inférieures à 100 ergs/cm$^2$), on doit s'attendre à les voir s'étaler librement sur les surfaces solides de haute énergie puisque celles-ci possèdent des énergies libres superficielles spécifiques supérieures à 500 ergs/cm$^2$.

Par conséquent, nous devrions assister à un mouillage total du rubis et de l'acier par les différentes huiles que nous avons utilisées (cf. paragraphe II-2 a), puisque celles-ci ont des tensions superficielles allant de 19 à 40 ergs/cm$^2$ (*).

En fait, si ceci semble vérifié pour toutes les huiles, sur l'acier, et pour les huiles 640-V-100, MINERA C et l'huile paraffinique sur rubis, on constate trois cas de non étalement assez inattendus sur le rubis, que nous allons tenter de justifier.

...

---

(*) En 1922, HARKINS et FELDMAN ont admis que tous les liquides devaient s'étaler sur les surfaces métalliques propres et sur les autres solides à haut point de fusion (63).

II-3 b Importance des phénomènes d'adsorption et des réactions chimiques en surface. Dans le cas des huiles synthétiques.

En 1919, dans une communication à la Société FARADAY, LANGMUIR (81) affirma qu'une monocouche adsorbée d'un composé polaire organique pouvait radicalement modifier les propriétés de frottement et de mouillage des surfaces métalliques.

La remarque de LANGMUIR s'explique logiquement à partir des considérations énoncées au chapitre précédent.

Puisque les solides de basse énergie ont des énergies libres superficielles comparables à celles des liquides, il y a nécessairement des cas où $\gamma_{LV}° > \gamma_{SV}°$, ce qui se traduit par un non étalement du liquide sur le solide.

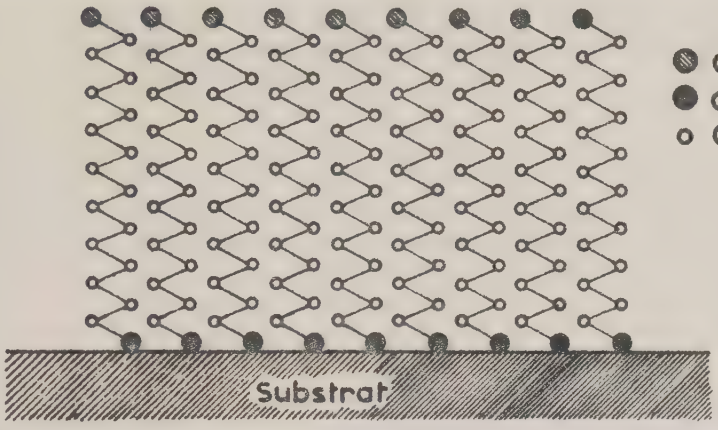
Il n'est donc pas surprenant qu'une monocouche adsorbée par une surface métallique puisse empêcher un liquide de s'étaler alors que celui-ci mouille parfaitement la surface du même solide, non contaminée.

Les investigations ultérieures de LANGMUIR ont permis d'aller plus loin dans la compréhension logique des phénomènes de mouillage. Selon le fameux "Principle of Independent surface action", il fut vérifié à l'occasion de travaux divers (82)(83)(139) que la nature et la compacité de groupes d'atomes à la surface externe des monocouches adsorbées jouent un rôle fondamental non seulement dans le mouillage mais aussi dans le frottement et l'adhésion.

D'autres facteurs stimulèrent, de 1925 à 1940, les recherches sur l'adsorption des composés organiques à longue chaîne : Toutes les molécules aliphatiques, avec, à une extrémité, un groupe polaire, apparurent aptes à être fortement adsorbées par les substrats métalliques. De telles molécules de type "polaire-non polaire" sont encore appelées molécules amphipatiques.

On imagina les molécules adsorbées, toutes orientées parallèlement entre elles, l'axe généralement perpendiculaire au substrat et telles que la surface externe du film monomoléculaire soit peuplée de façon très dense par les groupes non polaires. Le Professeur TRILLAT (128)(129) prouva, en utilisant les méthodes de diffraction Rayons X et électronique, que les substances polaire-non polaire sont effectivement adsorbées par les surfaces métalliques en couches mono ou multimoléculaires à structure régulière.

...




● Groupe non polaire - $CH_3$.
● Groupe polaire - COOH.
o Groupe $CH_2$.

FIGURE : 13 illustration schématique de l'adsorption de molécules polaire-non polaire (acide stéarique) par une surface de haute énergie.

Comme le montre la figure 13, la surface externe du revêtement est, dans le cas de l'adsorption de moles d'acide stéarique, constituée de groupes méthyle serrés les uns contre les autres, ce qui, en faisant écran au champ de force qui émane de la surface métallique, a pour conséquence d'abaisser l'énergie libre superficielle du substrat. Le premier lit de molécules adsorbées constitue la couche dite monomoléculaire. Les molécules suivantes sont attirées à travers cette monocouche et composent une seconde assise orientée (fig. 14). Le champ de forces émanant du substrat métallique s'affaiblit donc au fur et à mesure jusqu'au moment où il est totalement neutralisé. Le champ de forces résiduel est alors dû uniquement aux groupes d'atomes de la surface externe du revêtement (principe de l'action superficielle indépendante de LANGMUIR).

Les considérations qui précèdent permettent d'émettre une hypothèse à propos du non étalement des huiles synthétiques sur le rubis (cf. II-2 a). Tout porte à croire en effet que les molécules d'eau adsorbées à la surface du rubis provoquent une hydrolyse in-situ du diester (pour ANDEROL), de la trioléïne et du phosphate de tricrésyle (pour l'huile SYNTHAX) et de l'éther-alcool. Cette réaction chimique ayant pour siège l'interface liquide-solide, libérerait soit un acide soit un alcool immédiatement adsorbé par le substrat.

...

Sur de telles couches adsorbées, la "masse" de l'huile ne s'étalerait pas par suite de la basse énergie libre superficielle du revêtement.

En revanche, les huiles non polaires qui ne donnent pas lieu à ce "tapis" de molécules adsorbées s'étalent logiquement sur la surface de haute énergie. Par conséquent, chaque fois qu'un processus d'adsorption se produit à la surface des solides, c'est l'énergie libre superficielle spécifique du revêtement qui est alors déterminante.

Les travaux de WOOG portant sur les couches mono et multimoléculaires adsorbées sur les solides, permettent d'affirmer (142)(143) que plus les molécules sont serrées les unes contre les autres, plus le film est compact (*). L'activité du groupe polaire (-COOH, -OH, $-NH_2$) détermine l'adhérence de la monocouche au substrat.

Evidemment, le champ de force qui émane de la surface du rubis ayant une limite d'action de quelques dizaines d'angströms, est d'autant plus atténué par l'écran monomoléculaire que les molécules sont plus longues.

On comprend mieux pourquoi un revêtement d'acide stéarique a été choisi par Paul WOOG pour neutraliser le champ de force superficiel des solides de haute énergie (comme les métaux et les oxydes métalliques) et ce faisant pour stopper l'étalement des huiles minérales de graissage (138). Le procédé d'épilamage est simple à réaliser, il consiste à tremper les pièces métalliques ou de rubis dans une solution diluée (0,1 %) d'acide stéarique dans le benzène. L'évaporation du solvant abandonne sur les surfaces une mince pellicule d'acide gras parfaitement invisible qui, après étuvage d'une heure à 100° C constitue l'épilamen protecteur.

...

---

(*) Les chaînes en zig-zag (conformation étagée) attirées entre elles par des forces de VAN DER WAALS sont entourées d'espaces vides. Suivant l'arrangement spatial, les chaînes peuvent être séparées de 3,6 à 3,9 Å (99).

Quand on épilame des surfaces solides par le procédé classique d'immersion, on se trouve en réalité en présence d'une surface recouverte de plusieurs assises moléculaires. Les molécules de chacun de ces "strates" s'étagent de telle sorte que les groupes $-CH_3$ de deux assises consécutives viennent en contact, tandis que les groupes -COOH de la dernière couche et de la suivante se rangent à leur tour face à face (fig. 14).

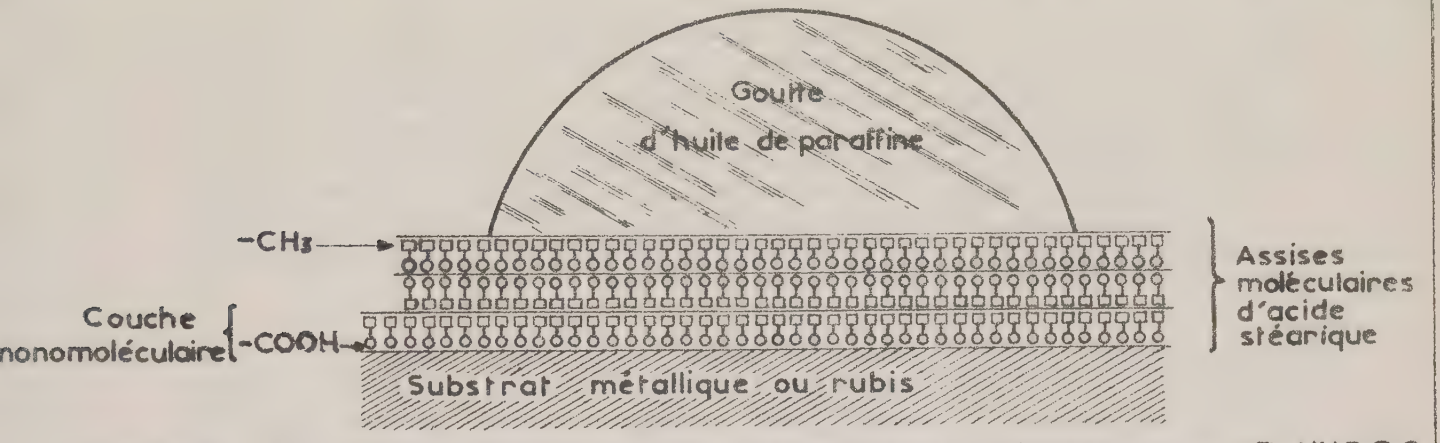



FIGURE : 14 _ Goutte d'huile de paraffine sur un épilamen de P. WOOG à l'acide stéarique.

On ne peut donc pas parler de monocouche protectrice puisqu'en fait on a une série de "feuillets" superposés constitués de paires de couches moléculaires.

Les molécules directement en contact avec la surface constituent une couche limite très fortement liée, dont les propriétés n'ont rien de comparable avec celles des autres couches que l'on peut d'ailleurs expulser facilement.

o
o o

...

Reprenant la technique d'épilamage de WOOG, nous avons montré il y a un an (132) que la nature du solvant joue un rôle déterminant lors de l'adsorption des molécules polaire-non polaire. En effet, si le solvant est lui-même polaire (nitrométhane, méthanol, etc ...) les angles de raccordement sont toujours inférieurs à ceux que l'on obtient sur des épilamens préparés à partir d'un solvant non polaire comme l'Hexane.

L'adsorption simultanée du solvant polaire et de l'acide gras aurait pour conséquence la formation d'un film mixte. G.L. GAINES a montré récemment, en utilisant la technique des radiotraceurs, que les molécules d'acide stéarique adsorbées à partir de nitrométhane sont entourées de molécules du solvant orientées (54)(55). La nature mixte de l'épilamen a pour effet de le rendre plus mouillable par suite d'une moins bonne compacité.

Dans une autre série d'essais, nous avons mis à profit l'existence des molécules d'eau adsorbées à la surface du rubis pour améliorer le procédé d'épilamage P. WOOG. A cet effet, nous avons préparé des solutions à 0,1 % d'anhydride stéarique dans le n-hexane (132).

Les résultats obtenus montrent que le procédé mène à des épilamens probablement très compacts, puisque les angles de raccordement pour une huile ultra-fluide atteignent 26° (fig. 15).

Au cours de l'immersion, il y aurait hydrolyse in-situ de l'anhydride et adsorption concomitante des molécules d'acide stéarique.

Ceci confirme par la même occasion l'efficacité exceptionnelle que peuvent avoir les molécules d'eau adsorbées à la surface des solides et leur faculté à provoquer des réactions d'hydrolyse, pas aussi facilement réalisables dans des conditions normales.

...

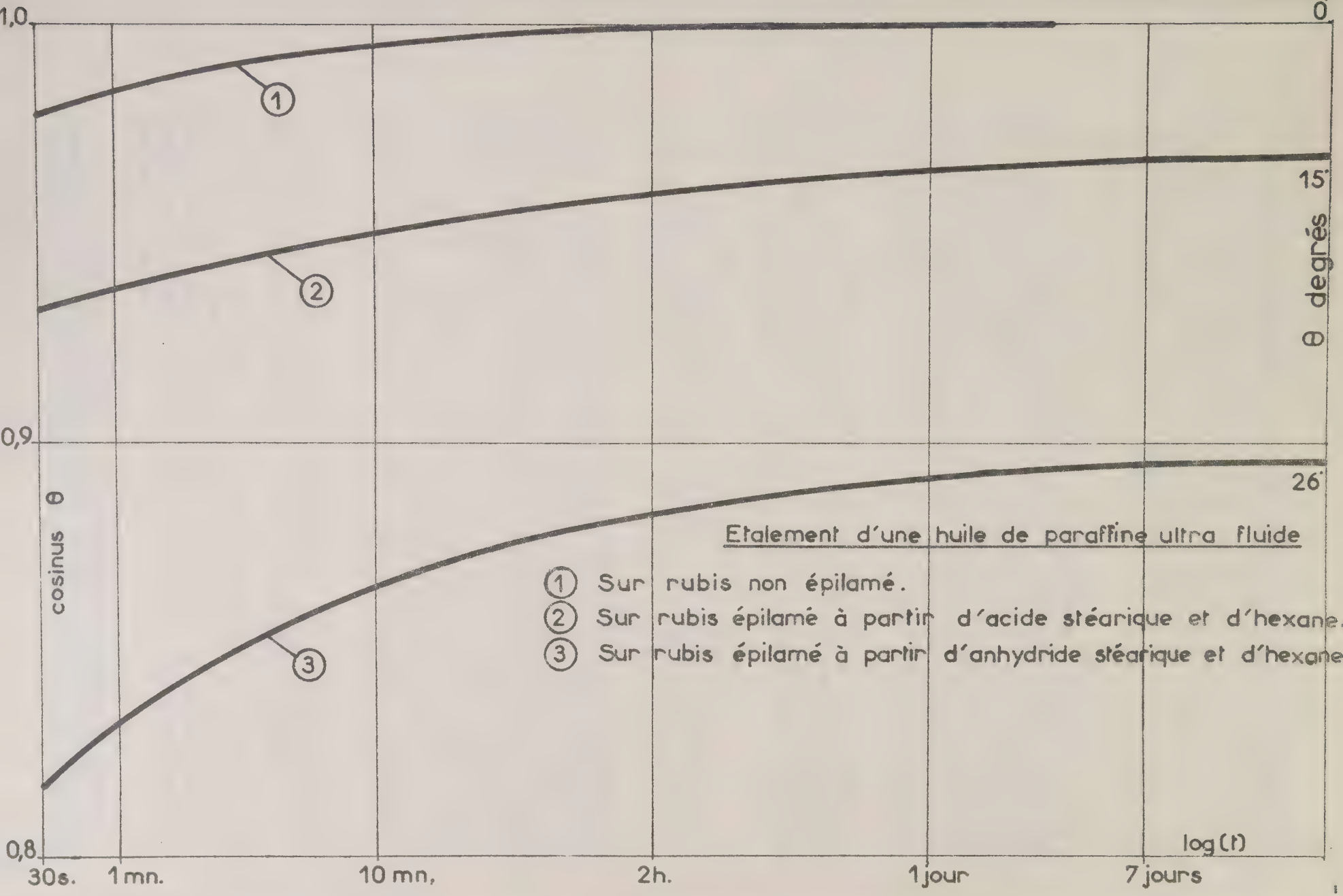



FIGURE :15 _ Influence de la compacité de l'épilamen sur l'étalement d'une huile de paraffine.

II-3 c La notion de tension superficielle critique de mouillage.

Des mesures systématiques des angles de raccordement d'une grande variété de liquides rigoureusement purs sur des surfaces planes parfaitement polies de divers polymères organiques solides ont été faites au laboratoire de recherches de l'U.S. NAVAL à WASHINGTON de 1950 à 1960 (146).

Au cours de cette étude essentiellement expérimentale, ZISMAN remarqua que pour chaque solide de basse énergie, il existe une relation linéaire simple entre cos $\theta$ et la tension superficielle $\gamma_{LV}$ de liquides appartenant à une même série homologue. La figure 16 regroupe les résultats obtenus pour huit n-alcanes liquides sur du polytétrafluoréthylène. Elle montre que cos $\theta$ est effectivement une fonction linéaire décroissante de la tension superficielle des liquides.

ZISMAN introduit par ailleurs dans le cadre de chaque série homologue la notion de tension superficielle critique de mouillage, c'est à dire la valeur $\gamma_c$ définie par l'intersection de la ligne horizontale cos $\theta$ = 1 avec la fonction linéaire cos $\theta = f(\gamma_{LV})$.

Pour reprendre l'exemple du P.T.F.E., $\gamma_c$ = 18,5 ergs/cm$^2$ et ce faisant tout liquide ayant une tension superficielle inférieure à cette valeur, s'étale sur le téflon.

Le mouillage du polytétrafluoréthylène par divers liquides appartenant cette fois à différentes séries homologues montre que les résultats sont tous groupés autour d'une droite, sensiblement la même que celle tracée précédemment. Bien que l'intersection d'une telle droite avec la ligne d'ordonnée cos $\theta$ = 1 soit moins clairement définie que la tension superficielle critique des séries homologues, ZISMAN la considère comme un paramètre encore plus utile puisqu'elle ne dépend plus de la nature du liquide mais essentiellement de la surface solide. Ainsi, chaque solide est caractérisé par un $\gamma_c$ c'est à dire une tension superficielle critique de mouillage.

C'est un facteur empirique d'autant plus utile qu'il permet d'établir enfin les rapports entre la mouillabilité et la composition structurale des solides.

C'est dans cet esprit que SHAFRIN et ZISMAN (119) ont travaillé essentiellement cherchant à comparer les valeurs de $\gamma_c$ pour des solides organiques de même squelette comme par exemple le polyéthylène et ses homologues chlorés et fluorés.

Sur la figure 17, la courbe du haut en trait continu a été construite à partir des valeurs de $\gamma_c$ déterminées pour le polyéthylène, le chlorure de polyvinyle et

...

le chlorure de polyvinylidène. Ces trois polymères forment une série homologue; chaque membre diffère du précédent par la substitution d'un atome d'hydrogène, par un atome de chlore (en raisonnant sur le monomère).

Le pourcentage d'atomes d'H substitués et le $\gamma_c$ (déterminé à 20°C) sont dans chaque cas :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Polyéthylène | (pas d'atome d'H substitué) | $\gamma_c$ = 31 ergs/cm$^2$ | (50) |
| Chlorure de polyvinyle | (25 % d'atome de Cl) | $\gamma_c$ = 39 ergs/cm$^2$ | (44) |
| Chlorure de polyvinylidène | (50 % d'atome de Cl) | $\gamma_c$ = 40 ergs/cm$^2$ | (44) |

La courbe régulière du bas a été construite à partir des valeurs de $\gamma_c$ enregistrées pour la série homologue des polyethylènes progressivement fluorés (117) soit:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fluorure de polyvinyle | (25 % d'atome de F) | $\gamma_c$ = 28 ergs/cm$^2$ | (44) |
| Fluorure de polyvinylidène | (50 % d'atome de F) | $\gamma_c$ = 25 ergs/cm$^2$ | (44) |
| Polytrifluoréthylène | (75 % d'atome de F) | $\gamma_c$ = 22 ergs/cm$^2$ | (44) |
| Polytétrafluoréthylène | (100 % d'atome de F) | $\gamma_c$ =18,5 ergs/cm$^2$ | (48) |

Comme le polytétrachloréthylène n'existe pas (*) SHAFRIN et ZISMAN ont cherché à réaliser une surface chimique approchée en recouvrant une surface lisse de verre (ou de platine) d'un film monomoléculaire d'acide perchlorpentadiénoïque ($CCl_2$=CCl-CCl=CCl-COOH); la monocouche adsorbée possède en effet une surface externe composée uniquement d'atomes de chlore.

La courbe du haut de la figure 17 montre que le $\gamma_c$ obtenu pour un tel film (43 ergs/cm$^2$) est en accord avec la valeur que l'on peut extrapoler pour le polytétrachloroéthylène fictif, c'est à dire 42 ergs/cm$^2$.

Est-il démonstration plus convaincante pour justifier que le mouillage d'une surface de basse énergie est déterminée avant tout par la nature et l'assemblage des atomes à la surface du solide et que les couches sous-jacentes au revêtement ont une influence tout à fait négligeable pour ne pas dire nulle ... ?

°
° °

...

---

(*) Probablement à cause d'une accumulation d'empêchements stériques dûe au volume de l'atome de Cl.

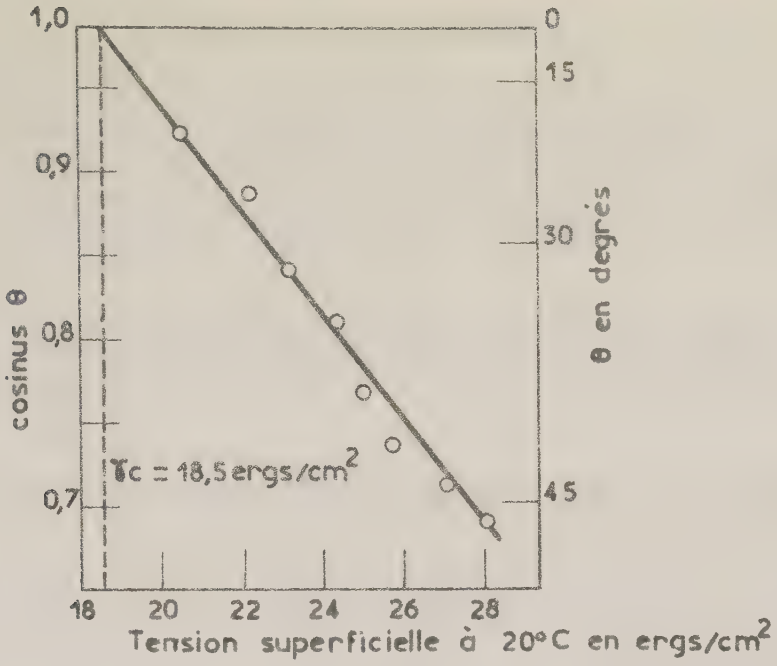



FIGURE: 16 _Mouillage du Polytétrafluoréthylène par une série de n-alcanes. (d'aprés FOX et ZISMAN (48))

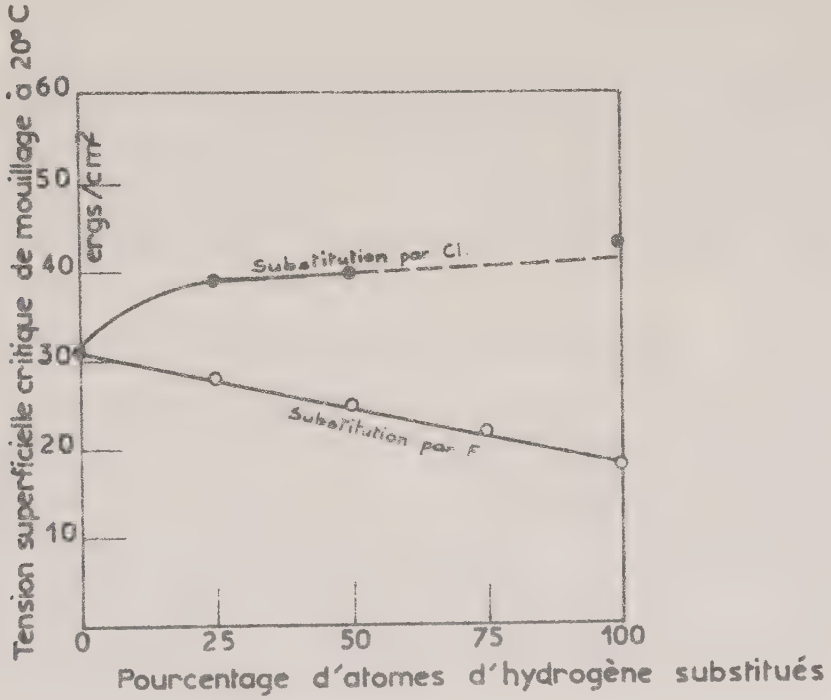



FIGURE:17_ Effet d'une halogènation progressive sur la mouillabilité d'une surface plane .de polyéthylène.
(d'après SHAFRIN et ZISMAN (119))

Remarque : Le fait que $\gamma_c$ soit une propriété de la surface solide est d'un grand secours pour le physico-chimiste qui n'a jamais pu évaluer avec précision l'énergie libre superficielle spécifique des solides ... Les deux notions semblent d'ailleurs étroitement liées bien qu'aucune corrélation n'ait été établie à ce jour.

ZISMAN pense pour sa part que $\gamma_c$ et $\gamma_{S^\circ}$ ont des valeurs très voisines dans le cas des solides de basse énergie (57).

II-3 d Prévention de l'étalement des liquides sur les solides.

La notion de tension superficielle critique de mouillage ainsi que la connaissance du mécanisme de base de l'étalement des liquides sur les solides vont nous permettre de discuter les possibilités offertes pour éviter l'étalement des huiles d'horlogerie sur support de rubis et d'acier. En effet, considérons un liquide et une surface solide plane de haute énergie. Il existe trois manières d'empêcher l'étalement du liquide sur le solide.

(α) Utilisation de liquides de nature "polaire-non polaire".

Les premières molécules polaires du liquide en contact avec le solide sont adsorbées immédiatement pour former un film moléculaire dont la tension superficielle critique de mouillage est inférieure à la tension superficielle du liquide. L'acide stéarique fondu est un bon exemple de "liquide autophobe" c'est à dire incapable de s'étaler sur son propre film adsorbé par une surface de haute énergie.

(β) Mise à profit d'une réaction de surface.

Nous avons longuement commenté le cas des esters qui, bien qu'étalables sur les surfaces métalliques, ne mouillent que partiellement le rubis. Les molécules d'eau adsorbées par la surface du rubis provoquent l'hydrolyse des premières molécules d'esters. Celles-ci libèrent des molécules polaire-non polaire (acide, alcool) qui sont adsorbées à leur tour par la surface en donnant un film monomoléculaire de tension superficielle critique de mouillage inférieure à la tension superficielle de l'ester.

Ici donc, l'ester est incapable de s'étaler sur le film, adsorbé par le rubis, d'un de ses propres produits d'hydrolyse.

...

Ⓣ Application sur le solide de revêtements moléculaires de basse tension superficielle critique de mouillage.

Conformément au principe d'épilamage, cette technique consiste à transformer les surfaces de haute énergie en surfaces de basse énergie par application d'un revêtement mono ou multimoléculaire d'un composé organique.

° ° °

L'utilisation des deux premiers procédés suppose au départ des surfaces de haute énergie parfaitement propres et aptes à réagir, le cas échéant. Or, rien n'est moins défini que la surface d'un solide de haute énergie soumis à des contaminations plus néfastes qu'utiles.

L'emploi d'additifs polaires dans les huiles d'horlogerie est d'ailleurs une source d'ennuis. Des concentrations élevées ont pour effet d'augmenter $\theta$ au point de causer une adhésion inadéquate de l'huile au support (si $\theta > 90°$). En revanche, si on veut que $20 < \theta < 30°$, les concentrations d'additifs sont souvent si basses que n'importe quelle manipulation sans soins durant le stockage ou le transvasement d'un récipient à un autre appauvri au point d'épuiser l'huile en produit polaire (*).

Rares sont enfin les cas où l'on puisse compter sur une réaction de surface, pour garantir l'établissement in-situ du revêtement de basse énergie. La figure 12 montre que la tenue en place d'une huile diester sur rubis est profondément diminuée par l'absence des molécules d'eau d'adsorption ou encore quand celles-ci sont masquées par une couche de molécules adsorbées (à l'occasion d'un nettoyage par ultra-sons au tétrachloréthylène par ex.).

Si l'on transforme préalablement la surface de haute énergie en une surface de basse énergie telle que la tension superficielle critique de mouillage $\gamma_c$ soit inférieure à la tension superficielle des huiles, on ne sera plus obligé d'exiger des lubrifiants qu'ils soient non étalables. Du même coup, il devient possible d'utiliser pour le graissage en horlogerie des huiles chimiquement stables, non polaires (**) de tension de vapeur faible et telles que la viscosité varie peu avec la température. Nous pensons bien entendu aux huiles de silicone écartées jusqu'alors à cause de leur trop basse tension superficielle.

La façon la plus simple et la plus rationnelle d'empêcher l'étalement des lubrifiants consiste donc à traiter les surfaces de rubis et d'acier de telle sorte qu'elles soient recouvertes d'un épilamen oléophobe durable.

Les chapitres qui suivent décrivent la préparation et les propriétés de revêtement de basse tension superficielle critique de mouillage.

...

(*) L'adsorption des composés actifs sur les parois des récipients en verre a souvent été signalée.
(**) Ce qui supprime les problèmes de corrosion.

# - III -

## PREPARATION DE REVETEMENTS OLEOPHOBES

### III- 1 Idées de départ.

Le problème consiste à préparer un épilamen oléophobe suffisamment adhérent aux substrats rubis et acier de telle sorte qu'il puisse résister à l'action des nettoyages par ultra-sons en présence de solvants efficaces.

Voyons donc à quelles conditions doit satisfaire le modèle idéal. Le film de nature mono ou multimoléculaire (*) doit :

1) Neutraliser convenablement le champ de forces qui émane des surfaces de haute énergie envisagées.

2) Etre adhérent au substrat.

3) Exposer en surface des groupes non polaires de tension superficielle critique de mouillage assez basse pour provoquer l'oléophobie.

°
° °

Puisqu'il existe toute une gamme d'huiles dont la tension superficielle s'échelonne entre 20 et 40 ergs/cm$^2$ et que la tension superficielle critique de mouillage de la paraffine solide n'est que de 23-24 ergs/cm$^2$ (118), il est clair qu'un épilamen classique présentant des groupes méthyle ($-CH_3$) en surface, n'est pas oléophobe pour l'ensemble des huiles. Ce fait est vérifié par l'étalement rapide d'une goutte de diméthylpolysiloxane ($\gamma_{LV}$ = 21 ergs/cm$^2$) sur une monocouche d'acide stéarique adsorbée par le rubis.

Les résultats du chapitre II-3 c ainsi que la valeur extrêmement basse de la tension superficielle critique de mouillage du polyhexafluoropropylène : 16,2 ergs/cm$^2$ (11) suggèrent tout naturellement l'introduction d'atomes de fluor dans les molécules amphipatiques pour abaisser la tension superficielle critique de mouillage du revêtement moléculaire.

Le fait qu'une substitution progressive des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor soit possible permettrait même de régler à la demande l'oléophobicité de l'épilamen.

...

---

(*) L'épaisseur est comprise entre quelques dizaines et quelques centaines d'angströms.

Mais, aussi basse que soit la valeur de $\gamma_c$, la résistance des couches moléculaires à l'action des solvants dans le cadre d'un nettoyage ultrasonique, n'est pas garantie pour autant.

Les problèmes d'adhérence de molécules polaires sur subjectile solide ne sont pas très bien élucidés. Toutefois, puisqu'il s'agit avant tout d'ancrer solidement le revêtement, il semble indispensable d'augmenter les forces d'adhésion.

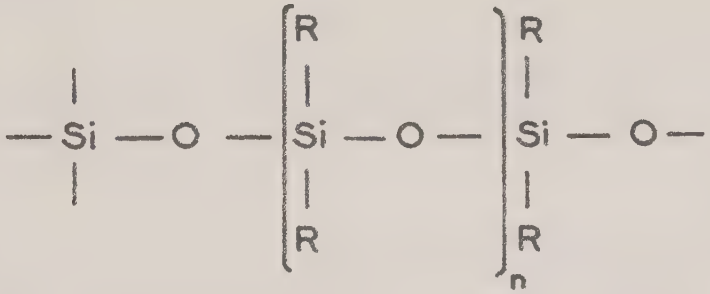
Un film monomoléculaire d'un polymère adsorbé a plus de chance de résister à l'arrachement qu'une simple molécule amphipatique.

L'adhésion d'une macromolécule linéaire à la surface plane d'un solide fait intervenir la somme des forces élémentaires dues à chaque motif polaire. Par conséquent, elle est plusieurs milliers de fois supérieure à celle qui maintiendrait individuellement chaque molécule polaire au contact du substrat.

°
° °

Nos investigations nous ont conduit à choisir deux types de macromolécules linéaires douées en tant qu'agents filmogènes de propriétés extrêmement intéressantes.

Le premier modèle est à enchaînement polysiloxanique :



Le second est à enchaînement polyacrylique ou polyméthacrylique :

Ce choix est motivé par diverses raisons :

1/ La possibilité qu'il y a dans l'un et l'autre cas d'introduire sur le motif de base une chaîne alkyle plus ou moins longue et plus ou moins fluorée.

2/ Les dérivés vinyliques engendrent très facilement par polymérisation radicalaire des macromolécules linéaires douées d'une bonne solubilité.

3/ Les dérivés alkylsiloxaniques sont des produits commerciaux disponibles à divers degrés de polymérisation. Dans le cas du rubis, il est même possible de tenter une polymérisation in-situ par l'intermédiaire d'une réaction d'hydrolyse en surface d'un halogénosilane.

4/ Enfin, les films polysiloxaniques et polyacryliques (ou méthacryliques) sont réputés pour leur bonne adhésivité sur de nombreux supports.

Dans le premier enchaînement, les atomes d'oxygène, grâce à leurs doublets libres, autorisent diverses liaisons avec le substrat.

La polarité du groupe ester serait à la base de l'affinité présentée par les chaînes polyacryliques (ou polyméthacryliques) vis à vis des supports de haute énergie.

...

## III-2 a Introduction.

Au cours de la préparation au laboratoire d'halogénosilanes, on remarqua que la verrerie en contact avec ces substances devenait hydrophobe (60)(68).

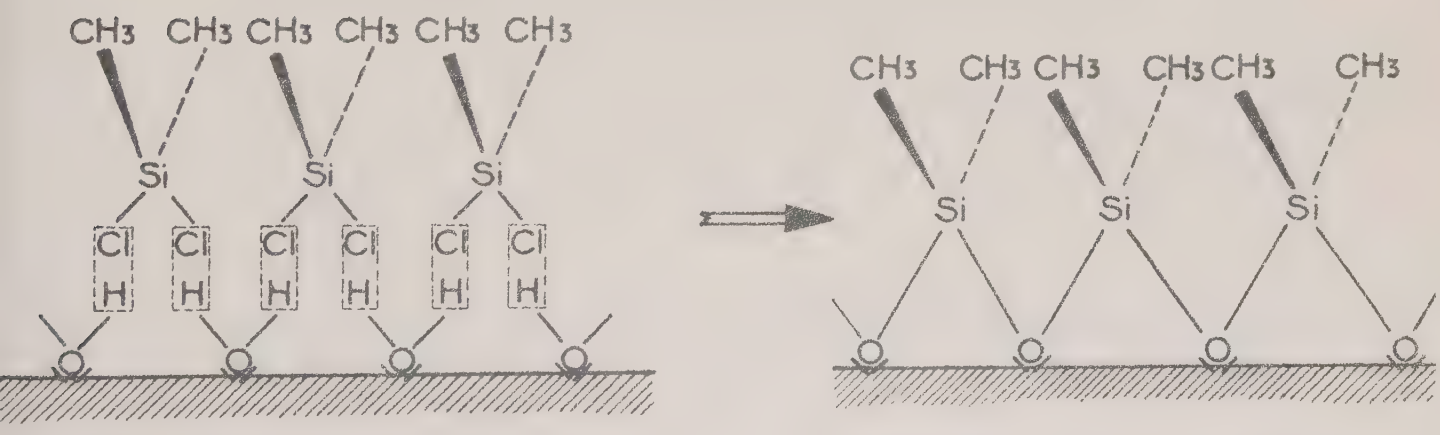
Le brevet historique de PATNODE (105) ainsi qu'un article détaillé de NORTON (103) montrent qu'une brève exposition dans des vapeurs de diméthyldichlorosilanes a pour effet de rendre hydrophobe des substances comme le coton, la laine, la soie, le verre, les produits céramiques etc ... Le verre, parfaitement desséché par chauffage sous vide, n'est pas rendu hydrofuge par ce traitement. Par contre, l'hydrophobie est conférée à une surface de verre maintenue dans les conditions ordinaires, c'est à dire recouverte d'une pellicule d'eau dont l'épaisseur est d'une centaine de molécules (*).

Les diméthyldichlorosilanes réagiraient sur la pellicule fortement adsorbée de molécules d'$H_2O$ en libérant du chlorure d'hydrogène et en abandonnant une chaîne siloxanique porteuse de groupes méthyle.

Un tel film serait exceptionnellement résistant aux solvants et aux détergents.

De nombreux faits expérimentaux (111)(42)(93)(28) révèlent que la réaction d'hydrolyse subie par l'halogénosilane peut s'effectuer avec des molécules d'eau adsorbées ou combinées, ou encore avec des radicaux hydroxyles.

Le mécanisme réactionnel précédent est schématisé par la figure 18. Les valences de l'oxygène dans le film organosilicié formé, sont dirigées vers le substratum et les groupes méthyle placés du côté opposé.




Réaction d'un diméthyldichlorosilane avec les molécules d'eau adsorbées par le substrat

Arrangement spatial probable du film diméthylpolysiloxanique résultant (cas d'un film monomoléculaire).

FIGURE : 18 ...

(*) Cela dépend bien sûr de l'état hygroscopique de l'atmosphère environnante.

Le modèle de droite est réalisable avec les éléments atomiques de FISCHER-HERSCHFELDER (103)(111).

NORTON en a tiré certaines conclusions quantitatives. Il évalue notamment à 100 molécules l'épaisseur du film hydrofuge sur stéatite (*).

Ce résultat est du même ordre de grandeur que le nombre de molécules d'$H_2O$ empilées les unes sur les autres dans un film adsorbé par la silice et la stéatite (pour un état hygrométrique maximum). L'halogénosilane réagirait donc mole à mole avec le film aqueux.

°
° °

Au lieu de faire réagir des organochlorosilanes avec l'eau adsorbée ou les radicaux "hydroxyle" d'une surface, le revêtement organosiloxanique peut être formé par dépôt d'un film à partir d'une solution diluée d'un fluide de diméthylpolysiloxane dans un solvant volatil (70)(92)(93)(95)(124).

Après cuisson, les films obtenus de cette manière se comportent très sensiblement comme ceux préparés par la technique des halogénosilanes. Le procédé a l'avantage d'être applicable aux surfaces métalliques. Il évite en effet la corrosion des parties métalliques par le chlorure d'hydrogène libéré par la réaction d'hydrolyse des halogénosilanes (68).

Le mécanisme d'adsorption de macromolécules linéaires du type diméthylpolysiloxanique sur substrats de haute énergie n'est pas aussi facile à expliquer que la réaction d'hydrolyse in-situ des halogénosilanes.

En 1961, PERKEL et ULMAN (106) ont étudié l'adsorption sur verre de polydiméthylsiloxane à partir de solutions dans différents solvants. La figure 19 représente selon ces auteurs les deux types de liaisons probablement formées lors de l'adsorption de la chaîne siloxanique sur le verre.

BASS et PORTER envisagent aussi la possibilité de liaisons hydrogènes entre atomes d'oxygène siloxaniques et atomes d'hydrogènes appartenant au substrat (7) (8).

...

---

(*) Silicate de magnésium employé comme isolant dans l'équipement pour haute fréquence.

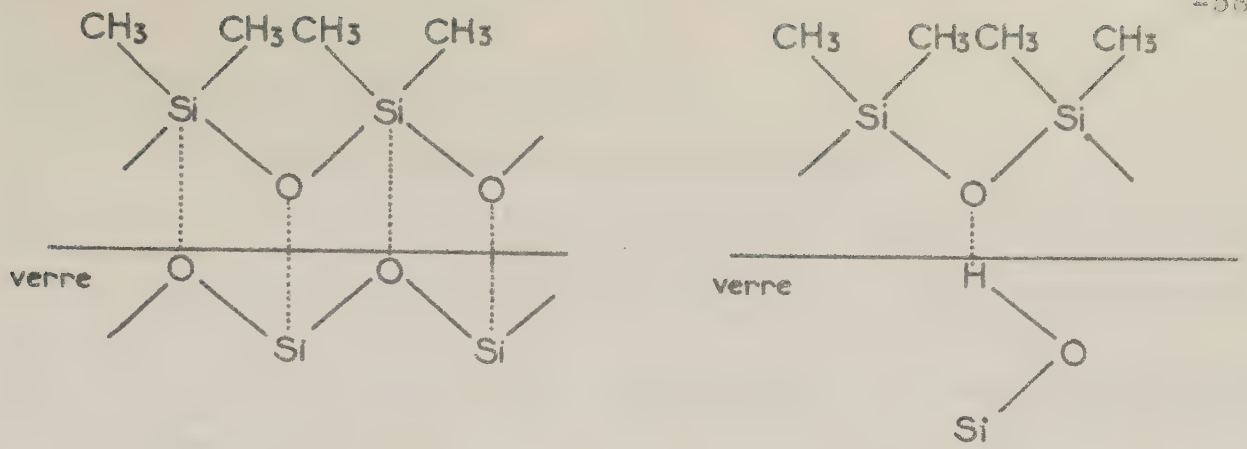



Fig. 19 : Selon PERKEL et ULMAN (106)

Quel que soit le mode de préparation du film de diméthylpolysiloxane (vapeur de diméthyldichlorosilane ou fluide de silicone correspondant) tout porte à croire donc que les liaisons avec l'oxygène sont dirigées vers le solide sous-jacent tandis que les radicaux méthyle se placent vers l'extérieur.

Mais si cette image correspond à la réalité, on doit trouver pour le film de diméthylpolysiloxane une tension superficielle critique de mouillage très voisine de celle d'une surface paraffinique (c'est à dire d'un épilame de P. WOOG).

Nous verrons par la suite que l'expérience confirme cette prévision. L'utilisation d'une chaîne polysiloxanique semble donc constituer une méthode générale pour fixer les radicaux hydrocarbonés et fluorocarbonés sur une surface.

Le procédé paraît assez efficace puisqu'une fois élaboré, le film fait partie intégrante de la surface traitée et ne peut être enlevé qu'après attaque chimique ou abrasion.

La présence de molécules d'eau à la surface du rubis doit donc permettre l'établissement d'un film de diméthyl polysiloxane de la même manière que pour le verre, c'est à dire par exposition des éprouvettes dans des vapeurs de diméthyldichlorosilanes.

La seconde technique utilisant directement un fluide de diméthylsilicone sera expérimentée à la fois sur rubis (à titre de comparaison avec les essais précédents) et sur l'acier.

Enfin, selon le même procédé, nous préparerons des revêtements de trifluoropropylméthylpolysiloxane à partir du seul fluide fluorosilicone actuellement commercialisé.

...

III-2 b Films de diméthylpolysiloxane.

(α) A partir de diméthyldichlorosilane.

Le dispositif expérimental permettant d'exposer les rubis aux vapeurs de diméthyldichlorosilane dans des conditions déterminées de température et de tension vapeur en produit actif, est représenté par la figure 20.

Nous l'avons imaginé avec le minimum d'encombrement pour qu'il puisse entrer dans une étuve de moyennes dimensions.

Les plaquettes de rubis sont disposées sur un support logé dans le corps d'un réacteur "SOVIREL" de 100 ml. Les trois tubulures aménagées sur le couvercle permettent grâce à un système de joints et de vannes "TORION" de balayer l'enceinte par un courant d'azote et d'admettre à volonté les vapeurs de diméthyldichlorosilane.

● Conditions opératoires.

Une série d'essais montre que la préparation d'un épilamen de diméthylpolysiloxane parfaitement reproductible exige un traitement en phase vapeur de 15' à 35°C. Dans ces conditions, la tension de vapeur en diméthyldichlorosilane est d'environ 215 mm de Hg (*).

Le diméthyldichlorosilane utilisé est un produit RHODORSIL (PE = 70,5°C, $d_{25}^{25} = 1,07$, $n_D^{25} = 1,4023$).

Après exposition suffisante, on ferme la vanne pour isoler le générateur et on fait passer lentement un courant d'azote dans le réacteur pour éliminer HCl et $Si(CH_3)_2Cl_2$ résiduel. L'enceinte étant totalement purgée, on retire les plaquettes de rubis et on les lave dans l'eau bidistillée chauffée à 60-80°C. A la sortie de l'eau, les éprouvettes s'égouttent d'elles-mêmes et paraissent instantanément sèches.

...

---

(*) A la température t°C la pression de vapeur en diméthyldichlorosilane est donnée par la relation d'ANTOINE: $\log P_{mm} = A - \frac{B}{(t + C)}$

A, B et C sont les constantes d'ANTOINE

pour $Si(CH_3)_2Cl_2$ A = 7,14354 B = 1328 C = 241

(d'après JENKINS et CHAMBERS (69) )

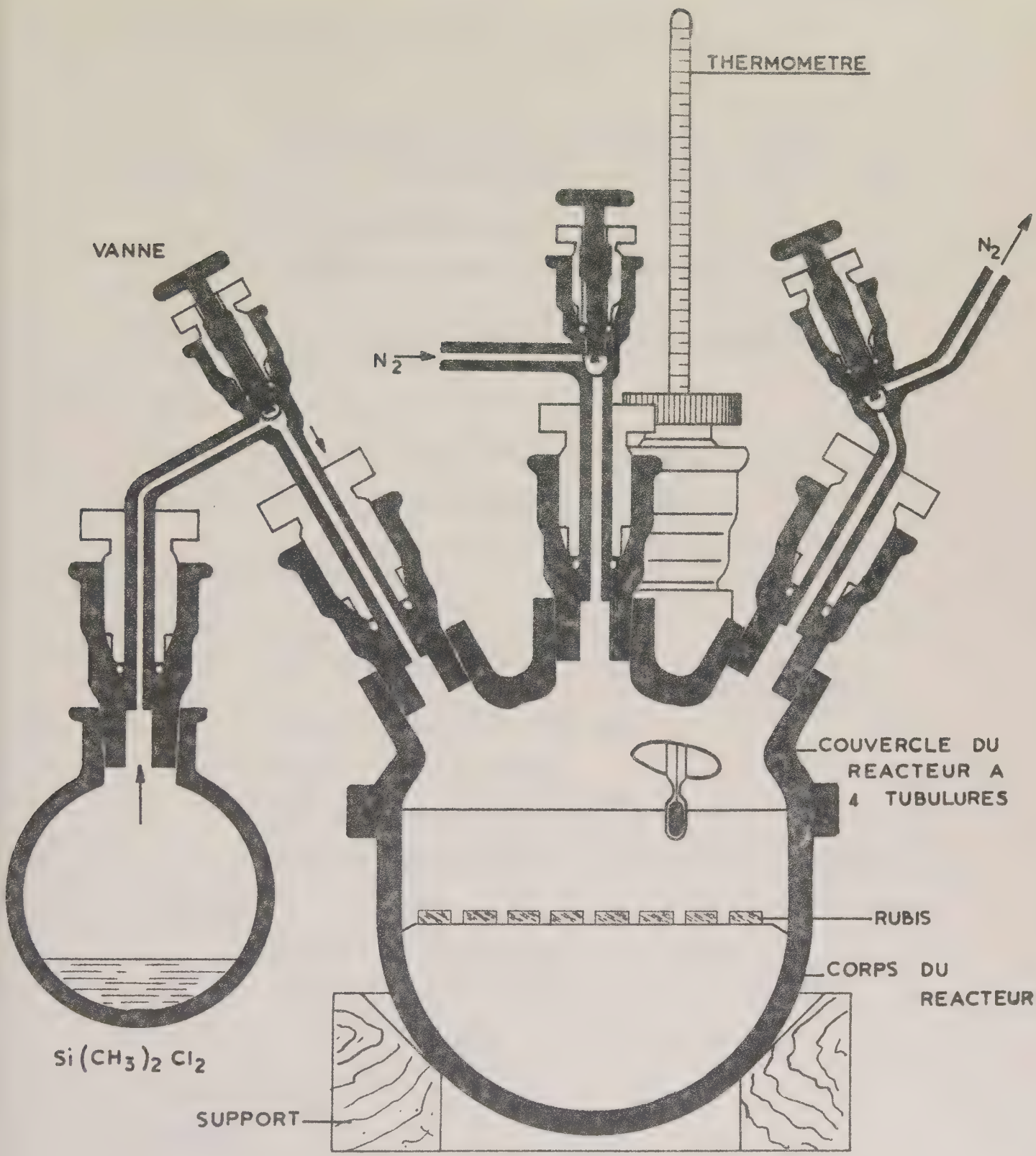



FIGURE:20_Rubis exposés aux vapeurs de DYMETHYLDICHLOROSILANE en enceinte fermée

Ⓑ A partir d'un fluide de diméthylpolysiloxane.

● Principe.

Après immersion dans la solution diluée du fluide diméthylpolysiloxane dans un solvant volatil, les éprouvettes sont séchées et subissent une cuisson au four.

● Essais préliminaires.

Nous nous sommes fixés au départ quatre variables :

- Viscosité de l'huile (donc la longueur moyenne des chaînes linéaires).
- Nature du solvant.
- Concentration de l'huile dans le solvant.
- Cuisson du film de diméthypolysiloxane.

Le choix suivant est justifié par de nombreux essais systématiques.

- Huile

Fluide SI 200 - Produit SISS (licence DOW CORNING CORP.)

Viscosité à 25°C = 350 cSk

Densité $d_{4°}^{25°}$ = 0,972

Indice de réfraction, $n_D^{25°}$ = 1,4032

Tension superficielle à 25°C $\gamma$ = 21,1 ergs/cm$^2$

- Solvant

Benzène RP de PROLABO (PM = 78,11)
redistillé : PE = 80-80,5° C

$d_{4°}^{20°}$ = 0,878 - 0,879

- Concentration : 0,6 %

- Cuisson

Rubis : 20 minutes à 300° C au four à moufle

Eprouvettes d'acier : 2 heures à 105° C à l'étuve.

...

● Technique de l'épilamage.

La solution de diméthylpolysiloxane dans le benzène est homogénéisée par chauffage à reflux dans un ballon de 100 $cm^3$ (*) surmonté d'un réfrigérant. Les éprouvettes de rubis et d'acier étuvées à 50° C sont immergées 10 minutes dans la solution tiède.

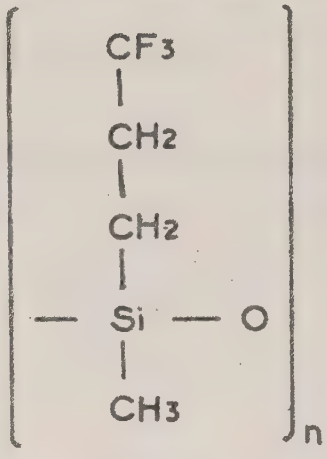
Cette opération se fait dans des petits vases à peser à couvercle rôdé, de telle sorte que l'on puisse agiter périodiquement.

Les éprouvettes sont égouttées et séchées à l'étuve entre 40 et 50° C avant de subir la cuisson appropriée.

III-2 c Film de trifluoropropylméthylpolysiloxane.

Les premières huiles fluorosilicones ont été découvertes il y a peu de temps aux Etats-Unis par la DOW CORNING CORPORATION (114)(115).

Le seul fluide actuellement commercialisé porte la dénomination "FS 1265" (36) (37), il s'agit d'un(Trifluoro-3,3,3propyl)méthylpolysiloxane, de formule :



Ce produit présente beaucoup d'intérêt dans le cadre de notre étude puisqu'il possède un groupe trifluorométhyle à l'extrémité de la chaîne alkyle la plus longue.

● Propriétés physiques.

Viscosité à 25° C : 300 cSK

Densité à 25° C : 1,25

Tension superficielle : 25,7 $ergs/cm^2$

...

(*) Avertissement important :

Nous avons utilisé du matériel de verrerie "PYREX" rodé. Ballons et vases à peser devant contenir la solution du fluide doivent être d'un extrême propreté et préalablement épilamés avec le produit précisément mis en oeuvre.

● Essais préliminaires.

- Recherche d'un solvant

La solubilisation de petites quantités d'huile n'est vraiment parfaite que dans un solvant fluoré.

Nous avons retenu le trifluorotoluène (ou trifluorométhylbenzène) de formule $C_6H_5-CF_3$

Produit SCHUCHARDT redistillé PE = 102,0°C

Densité $d^{25°}_{4°}$ = 1,181

Indice de réfraction $n_D^{25}$ = 1,4114

Tension superficielle à 20°C, $\gamma$ = 23,4 ergs/cm$^2$

- Concentration de l'huile dans le solvant : 1 %

- Cuisson du film de Trifluoropropylméthylpolysiloxane

Rubis : 30 minutes à 200° C au four à moufle

Eprouvettes métalliques : 2 heures à 105° C à l'étuve.

● Techniques d'épilamage.

La solution de Trifluoropropylméthylpolysiloxane dans le trifluorotoluène est chauffée quelques minutes à reflux.

Les éprouvettes de rubis et d'acier étuvées à 50° C sont agitées une dizaine de minutes dans la solution tiède.

Elles sont ensuite égouttées et séchées à l'étuve entre 50 et 60° C avant de subir une cuisson appropriée.

...

## III-3 REVETEMENTS POLYACRYLIQUES ET POLYMETHACRYLIQUES.

L'existence d'alcools aliphatiques primaires avec une chaîne alkyle plus ou moins fluorée nous a donné l'idée de construire deux familles d'épilamens par estérification, soit de l'acide acrylique soit de l'acide méthacrylique.

### III-3 a Synthèse des acrylates et méthacrylates.

#### (α) Les alcools fluorés.

Il y a une quinzaine d'années, JOYCE de l'E.I. DU PONT DE NEMOURS, découvrait une famille de trihydrofluoro-alcools en faisant réagir le tétrafluoroéthylène et le méthanol en présence d'un catalyseur (peroxyde ou azoïque) (72) (88).

La réaction qui est une télomérisation radicalaire mène à un mélange de produits répondant à la formule générale :

$$H(CF_2\text{-}CF_2)_nCH_2OH \quad \text{(avec n = 1 à 12)}$$

Les trois premiers termes (n = 1, 2 et 3) sont des liquides incolores. L'alcool en C9 et les termes supérieurs sont des solides affectant la forme cristalline.

Seuls les alcools en C3, C5 et C7 retiendront notre attention. Leurs propriétés physiques ont été rassemblées dans le tableau I. Les échantillons que nous avons soumis à l'estérification sont des produits techniques de l'E.I. DU PONT DE NEMOURS.

Degré de pureté : 95 % pour les alcools en C3 et en C5
92 % pour l'alcool en C7

Les impuretés sont essentiellement des alcools secondaires.

#### (β) Une nouvelle méthode de synthèse des esters acryliques et méthacryliques.

Plusieurs modes opératoires s'offraient à l'expérimentation. Nous avons été amenés à chercher une méthode nouvelle pour obtenir de meilleurs rendements ainsi que des produits d'une grande pureté.

● Estérification directe par les procédés classiques.

L'estérification des alcools primaires saturés par les acides carboxyliques fait intervenir une coupure acide de l'alcool $[R-\overline{O}|^{\ominus}\ H^{\oplus}]$. Les preuves apportées à l'appui de ce schéma sont nombreuses (110)(120). L'estérification apparait donc à première vue d'autant plus aisée que la scission RO-|H est facile et par conséquent les alcools fluorés en C3, C5 et C7 plus acides que l'alcool éthylique

...

## TABLEAU I

### PROPRIETES PHYSIQUES DES FLUOROALCOOLS TRIHYDROGÉNÉS (39)(40)

| Alcool (cf. remarque) | Formule | P M | P E ° C/mm Hg | $d_4^{20}$ | $n_D^{20°C}$ | Ka |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H-1, H-1, H-3 tétrafluoropropanol-1 | $HCF_2-CF_2-CH_2OH$ | 132,06 | 109-110/760<br>108,5/760 (*) | 1,4853<br>1,4853(*) | 1,3197<br>1,3210(*) | $4,6 \times 10^{-12}$ (**) |
| H-1, H-1, H-5 octafluoropentanol-1 | $H(CF_2-CF_2)_2-CH_2OH$ | 232,08 | 140-141/760<br>103,2-103,8/200(*) | 1,6647<br>1,6647(*) | 1,3178<br>1,3178(*) | $4,5 \times 10^{-12}$ (**) |
| H-1, H-1, H-7 dodecafluoroheptanol-1 | $H(CF_2-CF_2)_3-CH_2OH$ | 332,10 | 169-170/760<br>131-131,5/200(*) | 1,7616<br>1,7532(*) | 1,3180<br>1,3178(*) | |

Remarque : Nomenclature non systématique proposée fin 1952 par "l'AMERICAN CHEMICAL SOCIETY"(101)(102), adoptée depuis par l'E.I. DU PONT DE NEMOURS pour nommer les composés organiques presque totalement halogénés.

Règle : Si les atomes d'H ne font pas partie d'un groupement fonctionnel et si leur nombre ne dépasse pas 4, au lieu d'indiquer le positionnement des atomes d'halogènes, on indique celui des atomes d'hydrogène par un préfixe se composant du numéro de l'atome de carbone porteur de l'atome d'hydrogène précédé de la lettre "H".

(*) référence (46)

(**) référence (65)

($Ka = 2,9 \times 10^{-16}$) devraient être plus facilement estérifiés par les acides carboxyliques.

L'application des techniques classiques d'estérification à ces alcools fluorés prouve qu'il n'en est rien puisqu'au contraire les rendements en esters sont inférieurs à 50 %.

Ainsi l'estérification directe de C5 par l'acide acrylique réalisée pour la première fois en 1953 par BITTLES (16) avec $H_2SO_4$ comme catalyseur et du benzène comme entraineur de l'eau(distillation azéotropique)donne 47 % d'AC5(*).

L'emploi de chlorure d'acide n'améliore pas pour autant le rendement puisque ce dernier n'est que de 48 % pour AC5.

En 1963, ROSTOVSKII et RUBINOWITCH (113) ont préparé MC5 et MC7 en faisant réagir le chlorure de l'acide méthacrylique sur les alcools en C5 et C7 en présence de benzidine.

Ils obtiennent respectivement 57 et 59 % de ces deux méthacrylates.

Les rendements médiocres fournis par les méthodes classiques d'estérification nous ont incité à chercher une nouvelle voie d'accès.

- Emploi de l'anhydride trifluoroacétique comme agent d'estérification.

Au cours de ces vingt dernières années, il a été montré à plusieurs reprises que les acylations des composés hydroxylés difficilement estérifiables par les acides carboxyliques, pouvaient être grandement facilitées par l'emploi d'anhydride trifluoroacétique (4)(19)(20)(21).

La réaction d'estérification procéderait par l'intermédiaire d'un anhydride mixte (trifluoroacétate d'acyle) qui se formerait presque quantitativement à basse température (10-15°) à partir de proportions équimoléculaires d'acide et d'anhydride suivant la réaction :

$$R\text{-}COOH + (CF_3\text{-}CO)_2O \longrightarrow CF_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R + CF_3COOH$$

L'analyse infrarouge a confirmé ces faits (22).

Engagé dans une réaction d'estérification, le trifluoroacétate d'acyle subirait très facilement la coupure cation acylium $R\text{-}CO^{\oplus}$ et anion trifluoroacétate $CF_3COO^{\ominus}$

HENNE et TEDDER (66) précisent que les cas de trifluoroacylations sont extrêmement rares. Il n'y a donc pas de risque de compétition entre les deux réactions qui peuvent être envisagées.

...

(*) Pour les abréviations des monomères, voir le tableau II, page 69

Les bons résultats que nous avons obtenus en estérifiant les alcools C3, C5 et C7 par les trifluoroacétates d'acrylyle et de méthacrylyle justifient pleinement l'hypothèse initiale selon laquelle l'anhydride trifluoroacétique est un agent favorisant les estérifications délicates. Nos synthèses sont à rapprocher de celles d'ALBRECHT et CODDING (4)(31), qui obtiennent des rendements élevés en acrylate de phényle et de perfluoroalkyle.

La facilité avec laquelle les alcools fluorés sont estérifiables directement par les acides acryliques et méthacryliques en présence d'anhydride trifluoroacétique appelle quelques commentaires de notre part. Nous renvoyons le lecteur à l'annexe B à la fin de ce mémoire.

(T) Synthèse détaillée du méthacrylate de H-1, H-1, H-7, dodécafluoroheptyle.

L'estérification des alcools fluorés par les acides acryliques et méthacryliques en présence d'anhydride trifluoroacétique a nécessité la mise au point d'un mode opératoire "standard" applicable aux trois termes de la série homologue.

Nous nous proposons de donner en exemple la synthèse détaillée du méthacrylate de H-1, H-1, H-7 dodécafluoroheptyle effectuée avec un rendement de 85 % (rendement moyen obtenu par ailleurs pour les six monomères préparés).

● Matériaux.

Alcool fluoré : H-1, H-1, H-7 dodécafluoroheptanol-1
produit technique de DU PONT DE NEMOURS
(92 %) (cf. tableau I)

Acide méthacrylique : $CH_2=C(CH_3)-COOH$
produit RÖHM et HAAS (98 %)
PM = 86,09, $d_{20}^{20}$ = 1,012-1,013
stabilisé avec 0,05 % d'hydroquinone

Anhydride trifluoroacétique $(CF_3-CO)_2O$
produit SCHUCHARDT (80 %)
PM = 210,04 PE = 39-41°C

Hydroquinone : produit pur PROLABO utilisé pour stabiliser les monomères entre chaque distillation.

Réaction et mode opératoire.

$$H(CF_2-CF_2)_3-CH_2OH + CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-COOH \xrightarrow[(-2CF_3-COOH)]{(CF_3CO)_2O} H(CF_2-CF_2)_3-CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C(CH_3)=CH_2$$

Un réacteur de 250 ml équipé d'un agitateur, d'une ampoule à brome d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre est placé dans un mélange "eau + glace".

...

On introduit 18,44 g d'acide méthacrylique (soit 0,21 mole) et 0,1 g d'hydroquinone. L'acide cristallise sur les parois du corps du réacteur. On ajoute alors sous agitation 57,75 g d'anhydride trifluoroacétique (soit 0,22 mole) à une vitesse telle que la température du mélange soit d'environ 10±5°C.

Sur la fin, on retire éventuellement le bain de refroidissement pour laisser le système se réchauffer jusqu'à 15° C.

Dès lors, on ajoute 72,2 g d'alcool en C7 (soit 0,2 mole) en une quinzaine de minutes environ.

On note un maxima de température compris entre 25 et 30°C. L'agitation est maintenue pendant trois heures tandis que le réacteur est abandonné à la température ambiante. Cette période écoulée, le mélange est refroidi en dessous de 10°C par un mélange d'eau et de glace, puis on ajoute sous forte agitation 50 $cm^3$ d'eau distillée en veillant à ce que la température n'excède pas 15°C.

Le mélange est transféré dans une ampoule à décanter. La couche inférieure d'aspect huileux est lavée deux fois avec 30 $cm^3$ d'une solution à 5 % d'hydrogénocarbonate de sodium et en dernier lieu avec 30 $cm^3$ d'eau distillée.

Cette dernière eau de lavage doit rester neutre (pH=7) le produit lavé est distillé sous vide

On recueille 68 g de méthacrylate (rendement = 85 %) distillant à 58,5°-60° sous 2,5 mm de mercure; le produit est fractionné ensuite sur une microcolonne à distiller à bande tournante de téflon (vitesse de rotation : 3500 tours/minute - efficacité équivalente à 20 plateaux théoriques). Le coeur du produit passe à 59-59,5° sous 2,5 mm Hg $n_D^{20°C} = 1,34898$

Analyse : F % calculé : 56,97
F % trouvé : 56,88 et 57,07 (*)

(δ) Résultats généraux.

Acrylates et méthacrylates des alcools en C3, C5 et C7 ont été préparés suivant le mode opératoire qui vient d'être exposé. Les propriétés des 6 monomères obtenus ont été rassemblées dans le tableau II.

L'acide acrylique utilisé ($CH_2{=}CH\text{-}COOH$) est un produit SCHUCHARDT (98 %), PM = 72, $d_{20°}^{20°} = 1,05$, stabilisé avec 0,045 à 0,075 % de méthoxy-4 phénol.

...

(*) Dosages effectués au service central de microanalyse du C.N.R.S. de THIAIS.

TABLEAU II

LES ESTERS ACRYLIQUES ET METHACRYLIQUES : PROPRIETES PHYSIQUES ET ANALYSES

| Nature de l'ester | Abréviation | Poids moléculaire | Point d'ébullition °C/mm Hg | Indice de réfraction $n_D^{20°C}$ | Analyse | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | F % calculé | F % trouvé |
| Acrylate de H-1, H-1, H-3 tétrafluoropropyle $CH_2=CH-CO-O-CH_2-CF_2-CF_2H$ | AC3 | 186,06 | 59-60/48 | 1,36554 | 40,84 | 40,68 |
| Méthacrylate de H-1, H-1, H-3 tétrafluoropropyle $CH_2=C(CH_3)-CO-O-CH_2-CF_2-CF_2H$ | MC3 | 200,13 | 67-68/41 | 1,37430 | 37,97 | 37,96 |
| Acrylate de H-1, H-1, H-5 octafluoropentyle $CH_2=CH-CO-O-CH_2-(CF_2-CF_2)_2H$ | AC5 | 286,08 | 63-63,5/15 | 1,34903 | 53,13 | 53,16 |
| Méthacrylate de H-1, H-1, H-5 octafluoropentyle $CH_2=C(CH_3)-CO-O-CH_2-(CF_2-CF_2)_2H$ | MC5 | 300,17 | 64,5-65,5/10 | 1,35748 | 50,64 | 50,70 |
| Acrylate de H-1, H-1, H-7 dodécafluoroheptyle $CH_2=CH-CO-O-CH_2-(CF_2-CF_2)_3H$ | AC7 | 386,10 | 70-70,5/6 | 1,34179 | 59,05 | 57,91 ? |
| Méthacrylate de H-1, H-1, H-7 dodécafluoroheptyle $CH_2=C(CH_3)-CO-O-CH_2-(CF_2-CF_2)_3H$ | MC7 | 400,19 | 59-59,5/2,5 | 1,34898 | 56,97 | 56,88<br>57,07 |

III-3 b Polymérisation des esters.

La méthode la plus élégante est sans aucun doute celle qui permettrait de déclencher une polymérisation dans le monomère adsorbé en couches mono ou multimoléculaires par la surface du rubis et de l'acier.

On peut admettre en effet que l'orientation des molécules du monomère adsorbé ne peut qu'accroître la régularité de l'enchaînement des motifs dans la macromolécule engendrée.

Malheureusement, les essais que nous avons envisagés se sont soldés par un échec total.

Nous pensons malgré tout que des recherches systématiques s'imposent dans ce domaine car l'étude des polymérisations en couche adsorbée est d'un intérêt scientifique indéniable.

(a) Polymérisation en masse et en solution.

Les réactions de polymérisation sont rarement spontanées. Le plus souvent, elles doivent être provoquées soit par des initiateurs soit par irradiation soit par apport de chaleur.

Suivant les techniques mises en oeuvre, on considère quatre types de polymérisation : en masse, en solution, en émulsion et en suspension. Les deux premiers procédés sont fréquemment retenus au laboratoire à cause de leur extrême simplicité.

Dans la polymérisation en masse, le catalyseur (générateur de radicaux libres) est additionné à la masse du monomère et l'ensemble est soumis à l'action de la chaleur.

Le produit obtenu présente l'inconvénient de ne pas être homogène. Sa masse moléculaire est élevée, ce qui soulève des problèmes de mise en solution.

Dans la polymérisation en solution, le monomère et le catalyseur sont dissouts dans un solvant qui doit être également un solvant du polymère. Les polymères obtenus dans ce cas ont une masse moléculaire relativement faible qui peut être contrôlée.

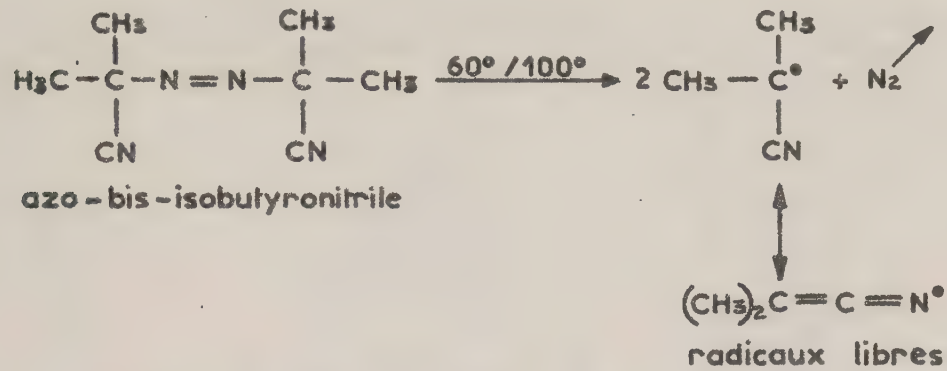
● Choix du promoteur de polymérisation.

De très faibles quantités d'un promoteur suffisent à amorcer la polymérisation des monomères acryliques et méthacryliques (109)(123). Les plus intéressants de ces promoteurs sont ceux qui engendrent des radicaux libres à une température modérée.

...

Par exemple, certains azoïques subissent une scission homolytique à des températures légèrement supérieures à 50° C.

Nous utiliserons le plus connu de ces composés : l'azo-bis-isobutyronitrile




La décomposition de l'azo-bis-isobutyronitrile (décomposition du 1er ordre) est indépendante de la nature du solvant et de sa soncentration dans le solvant.

(β) Quelques essais de polymérisation en masse.

Afin d'avoir quelques indications sur l'aspect des polymères, nous avons préparé par le procédé de polymérisation en masse les polyacrylates de :

H-1, H-1, H-3 tétrafluoropropyle (PAC3)

et de H-1, H-1, H-7 dodécafluoroheptyle (PAC7)

ainsi que le polyméthacrylate de H-1, H-1, H-7 dodécafluoroheptyle (PMC7).

● Principe.

Une ampoule en pyrex (fig. 21) à parois épaisses est rempli au 1/4 de monomère. On ajoute 1 % d'azo-bis-isobutyronitrile.

Les robinets R1, R2, R3, permettent d'expulser l'air de l'enceinte par un courant d'azote déshydraté. La purge étant terminée, on crée une légère dépression dans l'ampoule. Celle-ci est alors scellée et placée pendant 18 heures dans une étuve réglée à 65° C.

Les homopolymères PAC3, PAC7 et PMC7 sont des produits d'aspect caoutchoutique (élastomères) parfaitement transparents et incolores. Ils présentent une résistance exceptionnelle à l'égard des solvants usuels si bien qu'il est extrêmement difficile d'en préparer des solutions.

...

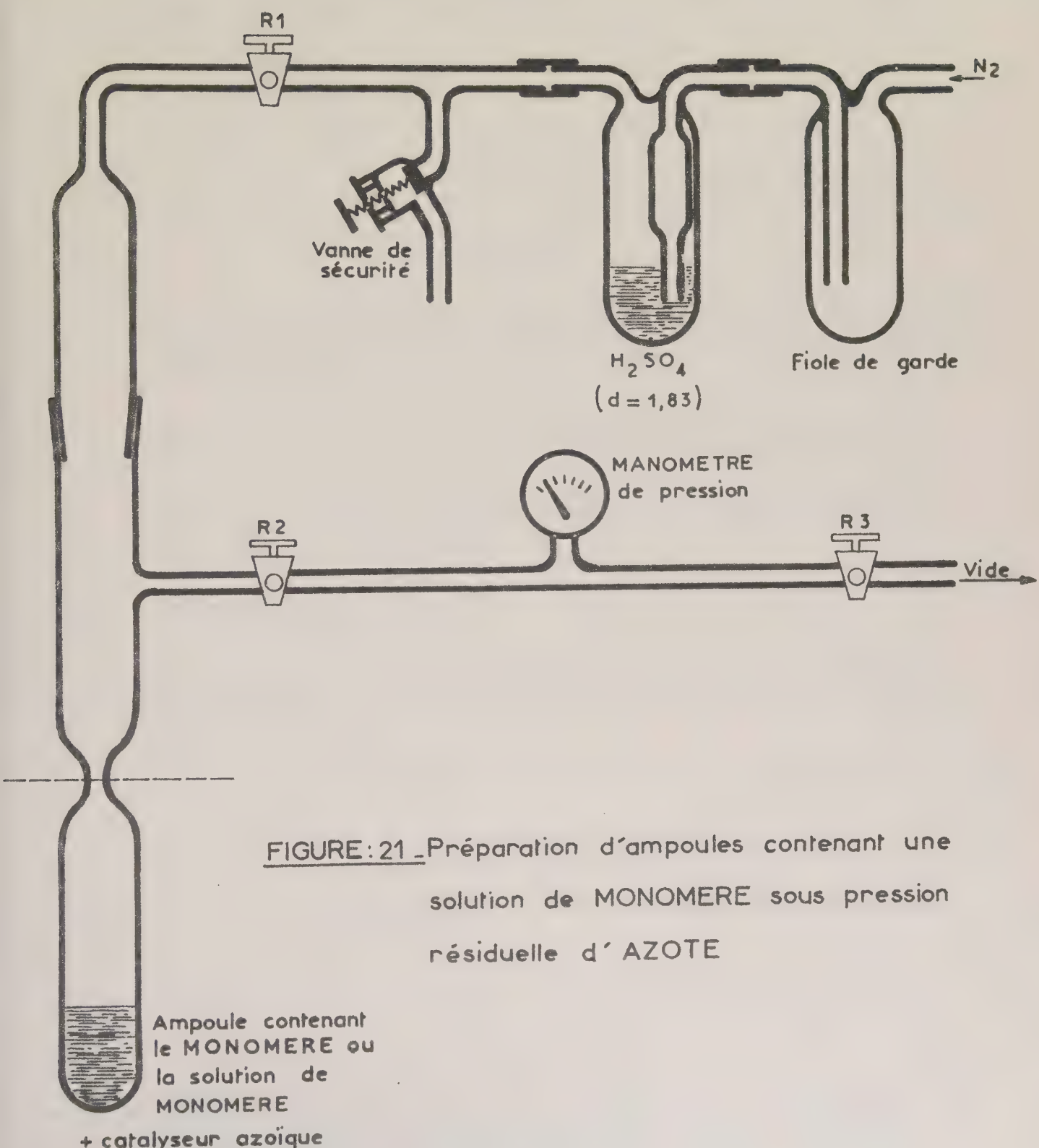



FIGURE: 21 _ Préparation d'ampoules contenant une solution de MONOMERE sous pression résiduelle d'AZOTE

Il faut un traitement à reflux de deux heures pour solubiliser moins de 0,05 % de PMC7 dans l'acétone et dans le trifluorotoluène.

La faible solubilité des homopolymères semble liée à la masse moléculaire élevée de ces produits.

Ⓣ Polymérisation en solution de AC3, AC5, AC7, MC3, MC5 et MC7.

Le procédé présente un double intérêt :

- Possibilité de limiter le poids moléculaire du polymère à une valeur faible.
- Utilisation directe de la solution comme bain d'épilamage.

A cet effet, nous avons préparé dans des ampoules de verre pyrex des solutions à 1/100 des six monomères dans du trifluorotoluène (*) auxquelles on ajoute 1/10.000 d'azo-bis-isobutyronitrile.

Le dispositif représenté par la fig. 21 permet de sceller les ampoules sous pression résiduelle d'azote.

Le traitement thermique est de 68°C pendant 20 heures. Au bout de cette période, la polymérisation peut être jugée complète (109).

III-3 c Technique d'épilamage.

Les éprouvettes de rubis et d'acier étuvées à 50° C sont agitées une quinzaine de minutes dans la solution du polymère. Puis les pièces sont égouttées et séchées à l'étuve à t = 55° C.

Le revêtement subit une cuisson ultérieure qui est :

- d'une heure à 140° C pour les rubis
- de 2 heures à 105° C pour les éprouvettes métalliques.

...

(*) Il n'est pas impossible que le trifluorotoluène intervienne également comme agent de transfert de chaîne, ce qui limiterait aussi le degré de la polymérisation.

# - IV -

## PROPRIETES DE SURFACE ET PROPRIETES MECANIQUES DES EPILAMENS

### IV 1 INTRODUCTION.

Au paragraphe précédent, nous avons décrit la préparation de neuf types d'épilamens. Ceux-ci peuvent être regroupés en trois familles suivant leur structure de base.

| Famille | Type | Procédé d'épilamage | Support traité |
|---|---|---|---|
| POLYSILOXANES | Diméthylpolysiloxane | Réaction in-situ à partir de diméthyldichlorosilane | Rubis |
| | Diméthylpolysiloxane | Immersion dans une solution benzénique | Rubis et acier |
| | Trifluoropropylméthylpolysiloxane | Immersion dans une solution trifluorotoluénique | Rubis et acier |
| POLYACRYLATES | H-1, H-1, H-3 tétrafluoropropyle | Solution du polymère dans le trifluorotoluène | Rubis et acier |
| | H-1, H-1, H-5 octafluoropentyle | d° | Rubis et acier |
| | H-1, H-1, H-7 dodecafluoroheptyle | d° | Rubis et acier |
| POLYMETHACRYLATES | H-1, H-1, H-3 tétrafluoropropyle | Solution du polymère dans le trifluorotoluène | Rubis et acier |
| | H-1, H-1, H-5 octafluoropentyle | d° | Rubis et acier |
| | H-1, H-1, H-7 dodecafluoroheptyle | d° | Rubis et acier |

...

Le chapitre qui suit expose les résultats du mouillage de ces différents épilamens par une série d'huiles choisies de telle sorte que l'on puisse couvrir un intervalle de tension superficielle allant de 20 à 32 ergs/cm$^2$ (tableau III).

Nous avons déterminé pour chaque couple "épilamen-huile" l'angle de raccordement à l'équilibre (à 22° C). Les conditions opératoires sont celles décrites au paragraphe II-1 d (page 21).

Pour chaque épilamen, il existe une loi linéaire de mouillage à condition qu'il n'y ait pas interaction entre le liquide et le solide.

La fonction $\cos \theta = f(\gamma_{LV})$ extrapolée pour $\cos \theta = 0$ permet de déterminer dans chaque cas la tension superficielle critique de mouillage $\gamma_c$ de l'épilamen à 22° C.

°
° °

Au cours d'essais préliminaires d'orientation, nous avons constaté la mouillabilité analogue des épilamens de diméthylpolysiloxane quel que soit le procédé mis en oeuvre pour les préparer (vapeur de diméthyldichlorosilane ou immersion dans une solution du fluide polysiloxanique). Des résultats sensiblement identiques caractérisent d'autre part PAC3 et PMC3, PAC5 et PMC5, enfin PAC7 et PMC7.

Une grande reproductibilité des essais est à signaler toutefois en série méthacrylique.

Ces considérations nous ont permis de réduire considérablement la multiplicité des manipulations en ne soumettant au banc d'essais que 5 épilamens, à savoir :

- Epilamen de diméthylpolysiloxane (*)
- Epilamen de trifluoropropylméthylpolysiloxane
- Epilamen de polyméthacrylate de H-1, H-1, H-3 tétrafluoropropyle
- Epilamen de polyméthacrylate de H-1, H-1, H-5 octafluoropentyle
- Epilamen de polyméthacrylate de H-1, H-1, H-7 dodecafluoroheptyle.

...

(*) Nous conseillons la réaction d'hydrolyse in-situ pour le rubis et le procédé par immersion dans le cas des éprouvettes métalliques.

TABLEAU III

NATURE CHIMIQUE ET PROPRIETES PHYSIQUES DES HUILES

| Huiles | Nature | Tension superficielle en ergs/cm$^2$ à 22°C | Densité $D_{4°}^{22°C}$ | Viscosité cinématique en centistokes à 25°C | Origine |
|---|---|---|---|---|---|
| Fluide SI 200 | Diméthylpolysiloxane | 21,2 | 0,97 | 200 | S.I.S.S. (*) |
| Fluide SI 550 | Méthylphénylpolysiloxane | 24,5 | 1,07 | 125 | S.I.S.S. (*) |
| Fluide F.S. 1265 | Trifluoropropylméthylpolysiloxane | 25,7 | 1,25 | 300 | DOW CORNING |
| VOLTALEF "3S" | Polychlorotrifluoroéthylène | 27,8 | 1,93 | 60 | PLASTUGIL(**) |
| Huile minérale blanche "CFR 55" | Hydrocarbures saturés | 28,2 | 0,845 | 55 | C.F.R. |
| SQUALANE | Hexaméthyl-2,6,10,15,19,23 tétracosane | 29,4 | 0,81 | 27 | SCHUCHARDT |
| Huile minérale blanche "CFR 150" | Hydrocarbures saturés | 30,2 | 0,875 | 150 | C.F.R. |
| Phtalate d'éthyl-2 Hexyle | | 31,1 | 1,00 | 70(20°C) | SCHUCHARDT |
| Phosphate de tolyle | | 40,5 | 1,165 | | MAY & BAKER |

(*) Licence DOW CORNING CORPORATION

(**)Huile KELF-F de la M.W.KELLOGG CO. ayant subi un traitement de purification supplémentaire.

## IV 2 PROPRIETES ENERGETIQUES SUPERFICIELLES DES EPILAMENS.

### IV-2 a Résultats et commentaires des essais de mouillage.

La nature chimique et les propriétés physiques des huiles utilisées dans le cadre de ces essais sont mentionnés dans le tableau III.

Les huiles ont été déposées sous forme d'une petite goutte (1,5 à 3 microlitres suivant le cas) sur chacun des épilamens étudiés. L'angle de raccordement à l'équilibre est celui mesuré une semaine après la pose de la goutte puisque l'on suppose alors que l'état d'équilibre est atteint. Les résultats ont été regroupés dans le tableau IV.

Il est instructif de suivre l'évolution de $\Theta_e$ (angle de raccordement à l'équilibre) en fonction du temps. Ainsi l'on peut remarquer par exemple que plus une huile est fluide, plus l'état d'équilibre est atteint rapidement.

Nous donnons à titre indicatif (fig. 22 et 23) les courbes $\cos \Theta = f(\log t)$ tracées dans le cas du mouillage des cinq épilamens par une huile de méthylphénylpolysiloxane moyennement phénylée (fluide SI 550).

Les courbes de la figure 22 se rapportent à des épilamens sur rubis et les trois courbes de la figure 23 à des épilamens sur acier.

PMC7 parait apte à neutraliser convenablement le champ de force qui émane des surfaces de haute énergie traitées. L'angle de raccordement à l'équilibre a pratiquement même valeur sur rubis et sur acier épilamés. Par contre, avec PMC3, le champ de force résiduel est encore intense dans le cas des éprouvettes métalliques. Cela se traduit par un angle de contact inférieur à celui observé sur rubis épilamé (24° au lieu de 32°30).

● Commentaires

La confrontation des valeurs de $\Theta_e$ groupées dans le tableau IV est hautement informatrice. C'est ainsi que :

- Pour un même épilamen, le mouillage apparaît d'autant plus élevé que la tension superficielle de l'huile est plus basse.

- Pour une même huile, l'angle de raccordement à l'équilibre croît dans l'ordre : DPMS, TFPMPS, PMC3, PMC5, PMC7.

Le résultat pratique le plus encourageant est l'excellente tenue en place des huiles de silicone SI 200 et SI 550 sur les quatre épilamens fluorés.

...

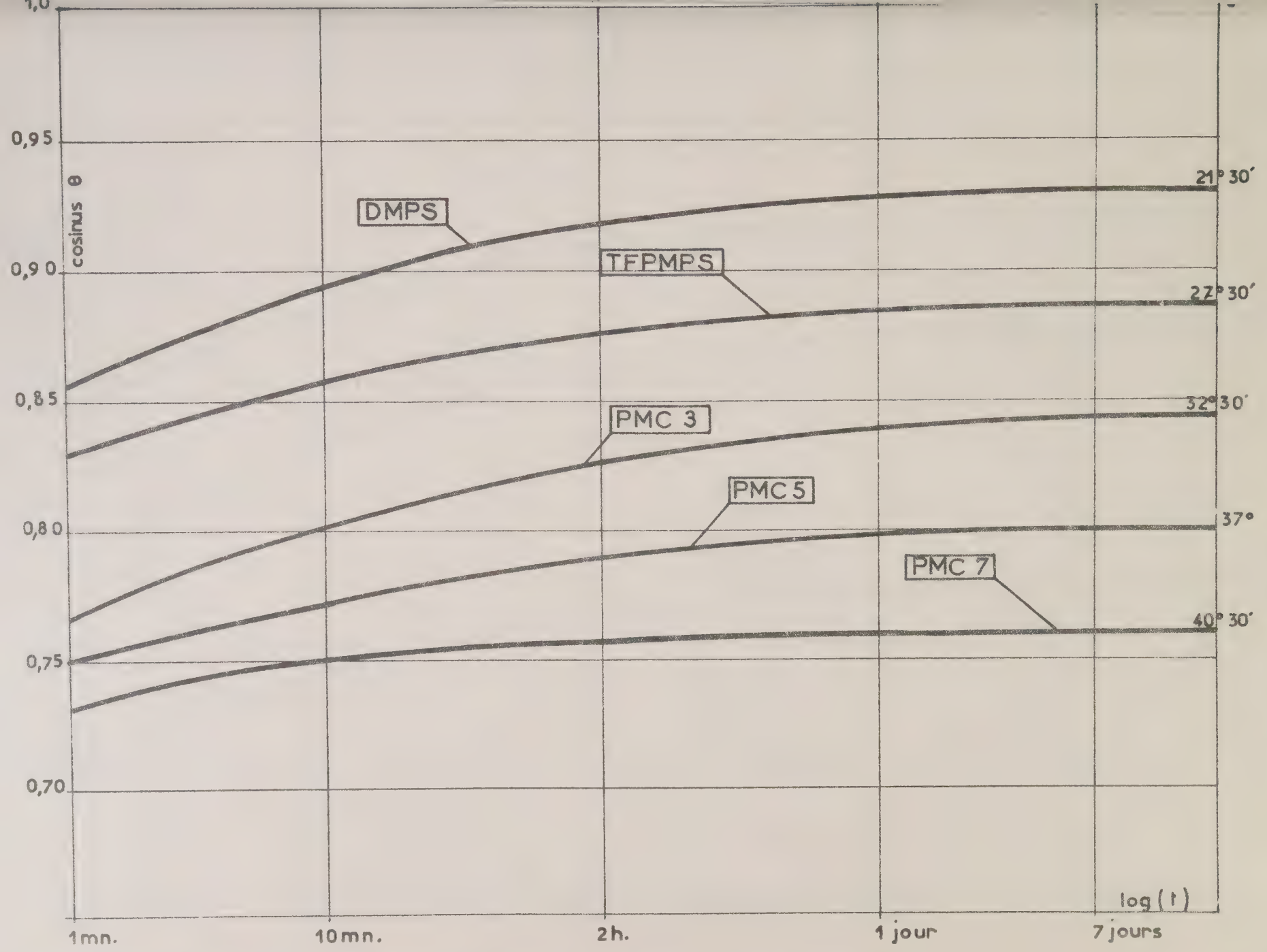



FIGURE : 22 _ Etalement de l'huile SI 550 sur rubis épilamé.

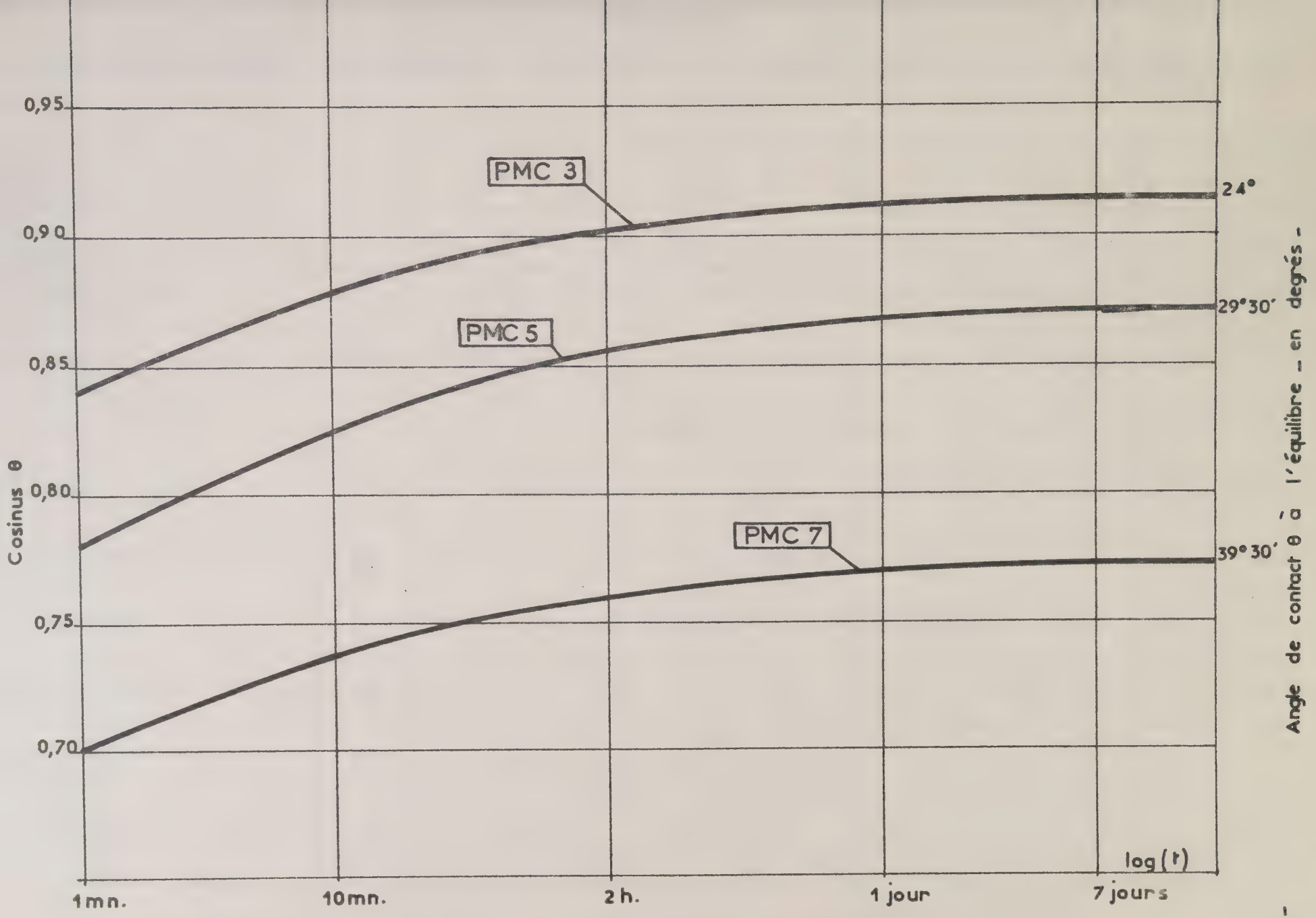



FIGURE : 23 _ Etalement de l'huile SI 550 sur acier épilamé.

TABLEAU IV

ANGLE DE RACCORDEMENT DE DIFFERENTES HUILES SUR RUBIS EPILAMES : DMPS, TFPMPS, PMC3, PMC5 et PMC7

| Nature du revêtement ..... | | DMPS | | TFPMPS | | PMC3 | | PMC5 | | PMC7 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\theta_e^\circ$ | cos $\theta$ | $\theta_e^\circ$ | cos $\theta$ | $\theta_e^\circ$ | cos $\theta$ | $\theta_e^\circ$ | cos $\theta$ | $\theta_e^\circ$ | cos $\theta$ |
| Fluide SI 200 | ○ | Etalement | | 14° | 0,970 | 19° | 0,945 | 22°30' | 0,925 | 30°30' | 0,860 |
| Fluide SI 550 | ● | 21°30' | 0,930 | 27° | 0,890 | 32°30' | 0,845 | 37° | 0,800 | 40°30' | 0,760 |
| Fluide FS 1265 | ▽ | 23° | 0,920 | Etalement | | Etalement | | Etalement | | Etalement | |
| VOLTALEF "3S" | □ | 32° | 0,850 | 35° | 0,820 | 30° | 0,865 | 30°30' | 0,860 | 34°30' | 0,825 |
| Huile minérale CFR 55 | ■ | 33°30' | 0,835 | 37° | 0,800 | 45°30' | 0,700 | 50° | 0,645 | 53°30' | 0,595 |
| SQUALANE | △ | 38°30' | 0,785 | 41°30' | 0,750 | 50°30' | 0,635 | 55° | 0,575 | 58° | 0,530 |
| Huile minérale CFR 150 | ▲ | 41°30' | 0,750 | 43° | 0,730 | 51°30' | 0,620 | 56°30' | 0,550 | 60° | 0,500 |
| Phtalate d'éthyl-2 Hexyle | ⊙ | 43°30' | 0,725 | / | | / | | / | | / | |
| Phosphate de tolyle | ⊗ | 58° | 0,530 | / | | / | | / | | / | |

L'huile VOLTALEF "3S" par contre a un comportement particulier : Elle mouille anormalement PMC3, PMC5 et PMC7 puisque les angles $\theta$ observés sont plus faibles que ceux de l'huile SI 550 sur les mêmes épilamens.

Autre exception : l'huile FS 1265 dont le cas sera traité plus loin.

- L'introduction d'atome de fluor dans l'une des chaînes alkyle d'un polysiloxane s'accompagne d'une réduction du mouillage.

- Puisque l'angle de raccordement augmente progressivement de PMC3 à PMC7 pour la plupart des huiles, il y a corrélation entre l'abaissement de l'énergie libre superficielle du revêtement et la longueur de la chaîne fluorée ou encore la concentration en atome de fluor.

  Pour une chaîne d'au moins 7 à 8 atomes de carbone, l'angle de contact serait indépendant de la nature du substrat, (fig. 22 et 23).

- Que faut-il penser des cas d'étalement ?

  La basse tension superficielle de l'huile SI 200 ($\gamma_{LV}$ = 21,2 ergs/cm2) est à l'origine de son étalement sur DMPS. Ce résultat est prévisible puisque l'épilamen à une tension superficielle critique de mouillage de 23,5 ergs/cm$^2$ (valeur qui sera déterminée en IV-2 b).

  °
  ° °

  L'étalement total du fluide FS 1265 sur TFPMPS, PMC3, PMC5 et PMC7, paraît assez mystérieux.

  Ce fait doit être rapproché du mouillage anormal des mêmes revêtements par l'huile VOLTALEF "3S".

  D'ailleurs, les deux huiles sont toutes deux des produits fluorés et leur comportement sur épilamen non fluoré comme DMPS est normal.

  Le phénomène d'étalement dans ce cas semble lié à une interaction solide-liquide due à l'établissement probable de liaisons hydrogène du type F·····H.

  En effet, dans les trois polyméthacrylates, les chaînes fluorées se terminent par un groupement $-CF_2H$.

  L'atome d'hydrogène par suite de la dissymétrie polaire du groupe, possède quelques caractéristiques d'un simple proton et favoriserait les interactions dipôle-dipôle surtout en présence d'un petit atome électronégatif comme le fluor. Les liaisons s'établiraient entre les hydrogènes des groupes $-CF_2H$ et les

...

atomes de fluor du groupe trifluoropropyle $-CH_2-CH_2-CF_3$. D'autre part, le fort moment dipolaire du groupe trifluorométhyle(1,9 Debye) (75), n'étant pas compensé, il aurait pour effet d'affaiblir les liaisons $-\overset{|}{C}-H$ situées en $\alpha$

Il n'est donc pas impossible que des liaisons hydrogène puissent s'établir également entre des atomes de fluor appartenant à l'épilamen et les atomes d'hydrogène du groupe $-CH_2-$ situé en $\alpha$ par rapport au $-CF_3$ dans le fluide trifluoropropylméthylpolysiloxane.

Une preuve de l'existence de telles liaisons nous est donnée par l'inversion des points d'ébullition pour les deux produits suivants :

| | | |
|---|---|---|
| Difluoro-1,1 éthane ($CH_3-CHF_2$) | PE = -24,7°C | PM= 66,1 |
| Hexafluoroéthane (*)($CF_3-CF_3$) | PE = -78,2°C | PM= 138 |

IV-2 b Tension superficielle critique de mouillage.

Pour reprendre l'idée géniale de W.A. ZISMAN, nous avons à partir des valeurs du tableau IV, construit les courbes représentatives de la fonction $\cos\theta = f(\gamma_{LV})$ pour chacun des cinq épilamens appliqués sur rubis.

Les graphiques représentés par les figures 24, 25, 26, 27 et 28 confirment l'existence d'une relation linéaire entre $\cos\theta$ et $\gamma_{LV}$:

Cette loi expérimentale est établie en ne tenant pas compte des liquides qui donnent lieu à des interactions avec l'épilamen (cas des huiles FS 1265 de VOLTALEF"3S" sur revêtements fluorés).

Pour chaque épilamen, nous avons déterminé la tension superficielle critique de mouillage $\gamma_c$.

Pour le revêtement de diméthylpolysiloxane, $\gamma_c = 23,5$ ergs/cm$^2$. Cette valeur cadre avec celles obtenues pour le mouillage de la paraffine ($\gamma_c$ = 22 à 24 ergs/cm$^2$). Sur la courbe 24, nous avons fait figurer l'angle d'équilibre obtenu pour une huile de paraffine ultra-fluide sur épilamen d'acide stéarique. Ce point s'aligne assez bien avec ceux de la fonction $\cos\theta = f(\gamma_{LV})$ pour un revêtement diméthylsiloxanique.

La tension superficielle critique de mouillage $\gamma_c = 23,5$ ergs/cm$^2$ serait donc caractéristique d'une surface composée de groupes méthyle serrés les uns contre les autres dans un ensemble relativement compact.

...

(*) ou FREON "116"

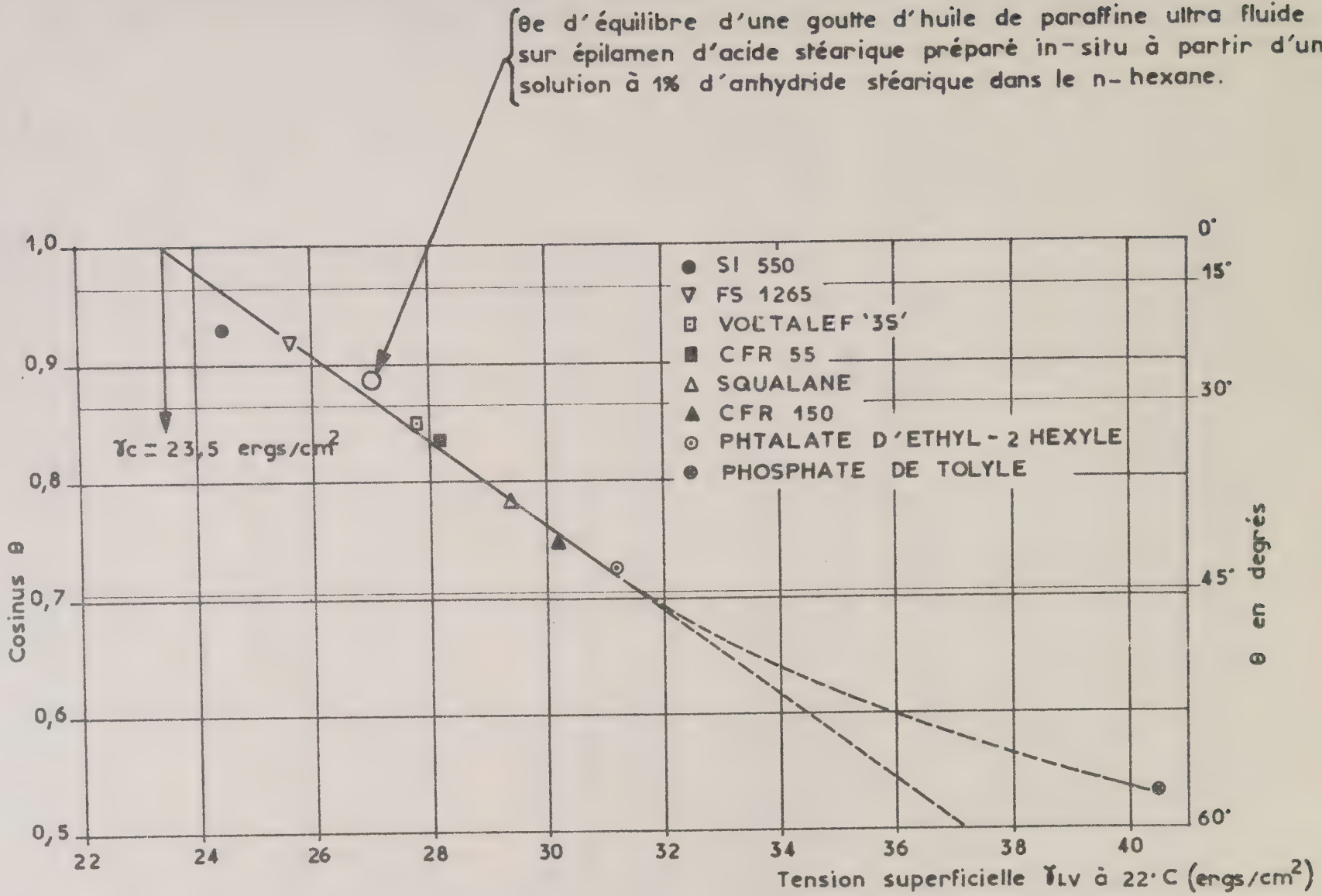



FIGURE : 24 _Epilamen de DIMETHYLPOLYSILOXANE sur rubis.

Mouillage par différentes huiles.

°
° °

Si dans un groupe méthyle on substitue aux atomes d'hydrogène des atomes de fluor, la tension superficielle critique de mouillage du revêtement est abaissée. C'est ce qu'indiquent clairement les figures 25, 26, 27 et 28.

pour le film de TFPMPS ..... $\gamma_c$ = 20,2 ergs/cm$^2$
" PMC3 ..... $\gamma_c$ = 20 "
" PMC5 ..... $\gamma_c$ = 19 "
" PMC7 ..... $\gamma_c$ = 17,5 "

Ces résultats confirment pleinement le bien fondé des hypothèses qui ont servi de base à une recherche rationnelle d'épilamens oléophobes.

La considération de PMC3, PMC5 et PMC7 montre que la diminution de $\gamma_c$ est liée à une augmentation de la longueur de la chaîne fluorée. Cependant, tout porte à croire qu'à partir d'une certaine longueur de chaîne, $\gamma_c$ a une valeur stationnaire qui est alors caractéristique du groupe $-CF_2H$ exposé en surface.

Ceci pourrait être vérifié en étudiant le mouillage d'épilamens de termes supérieurs comme par exemple :

- le polyméthacrylate de H-1, H-1, H-9 hexadecafluorononyle
- et le polyméthacrylate de H-1, H-1,H-11 eicosafluoroundécyle.

°
° °

Comme nous venons de le voir, la notion de tension superficielle critique de mouillage est du plus haut intérêt en pratique puisqu'elle permet :

- de caractériser la mouillabilité des épilamens de basse énergie
- de prévoir l'étalement et le non étalement des huiles.

Par conséquent, la tenue en place d'une huile de tension superficielle ($\gamma_{LV}$) peut être assurée en épilamant n'importe quel substrat de haute énergie par un revêtement de basse énergie dont la tension superficielle critique de mouillage est telle que : $\gamma_c < \gamma_{LV}$

...

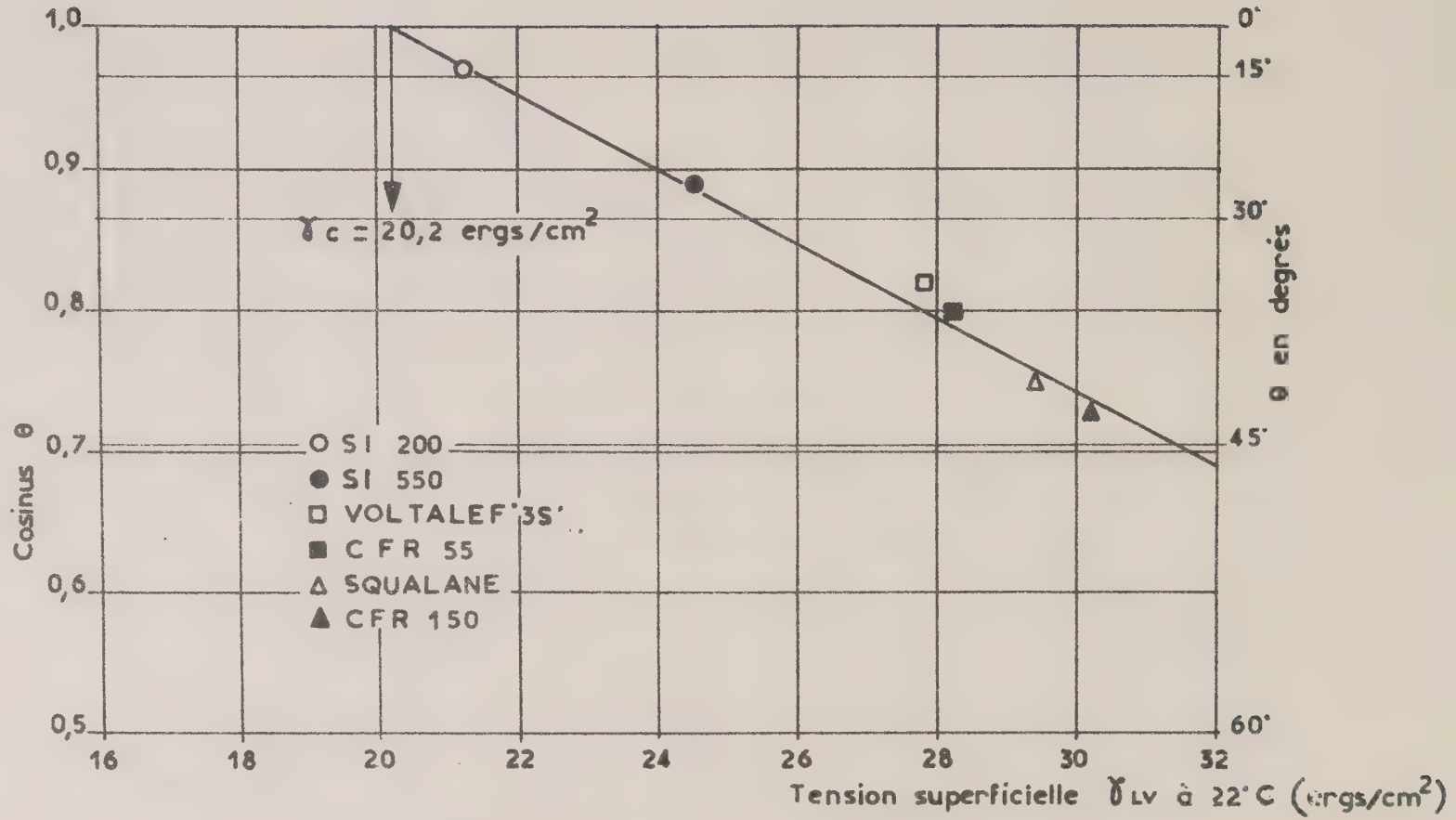



FIGURE : 25 - Epilamen de TRIFLUOROPROPYLMETHYLPOLYSILOXANE sur rubis.
Mouillage par différentes huiles.

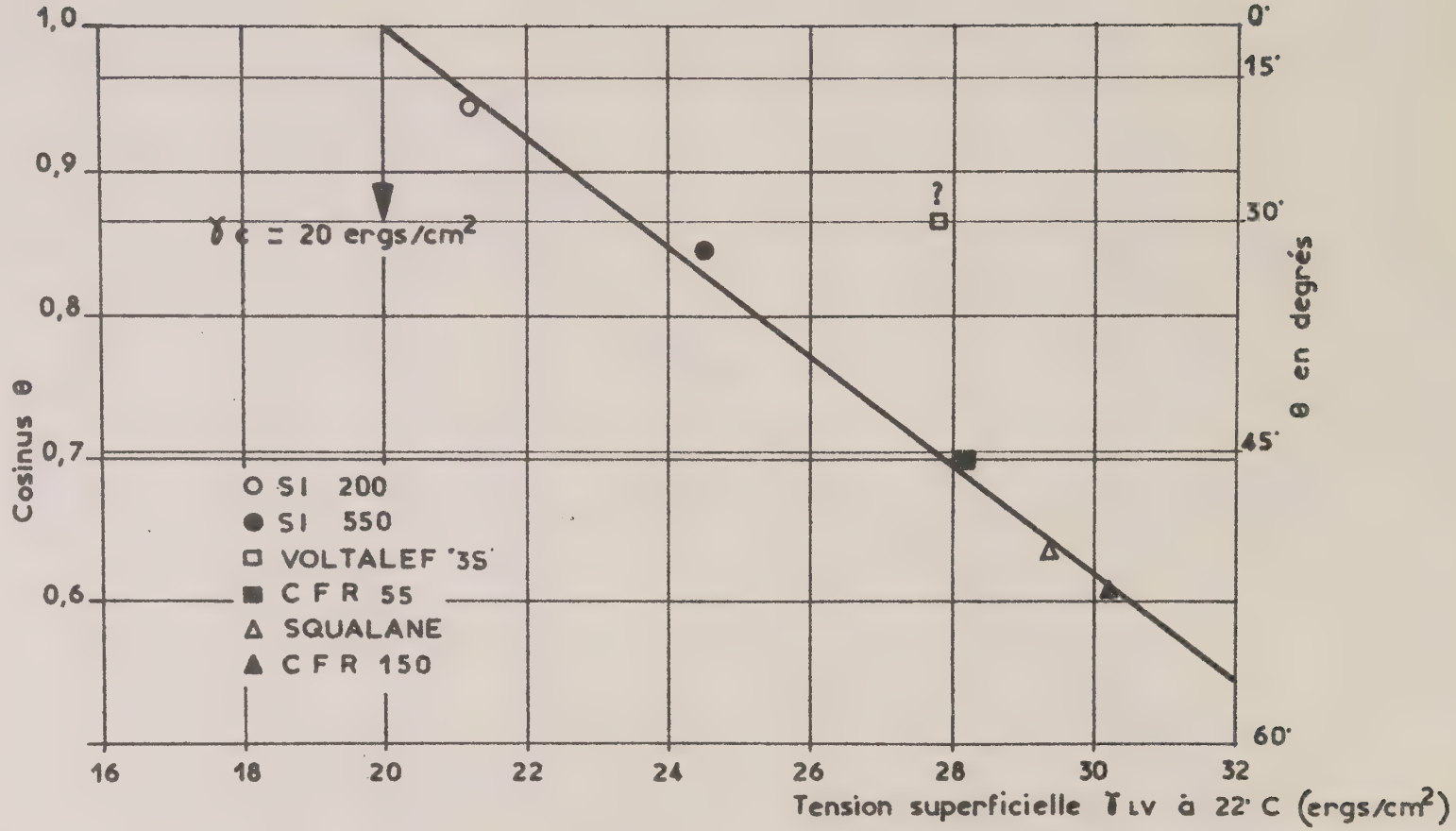



FIGURE: 26 _Epilamen de POLYMETHACRYLATE de H-1, H-1, H-3 TETRAFLUOROPROPYLE sur rubis.

Mouillage par différentes huiles

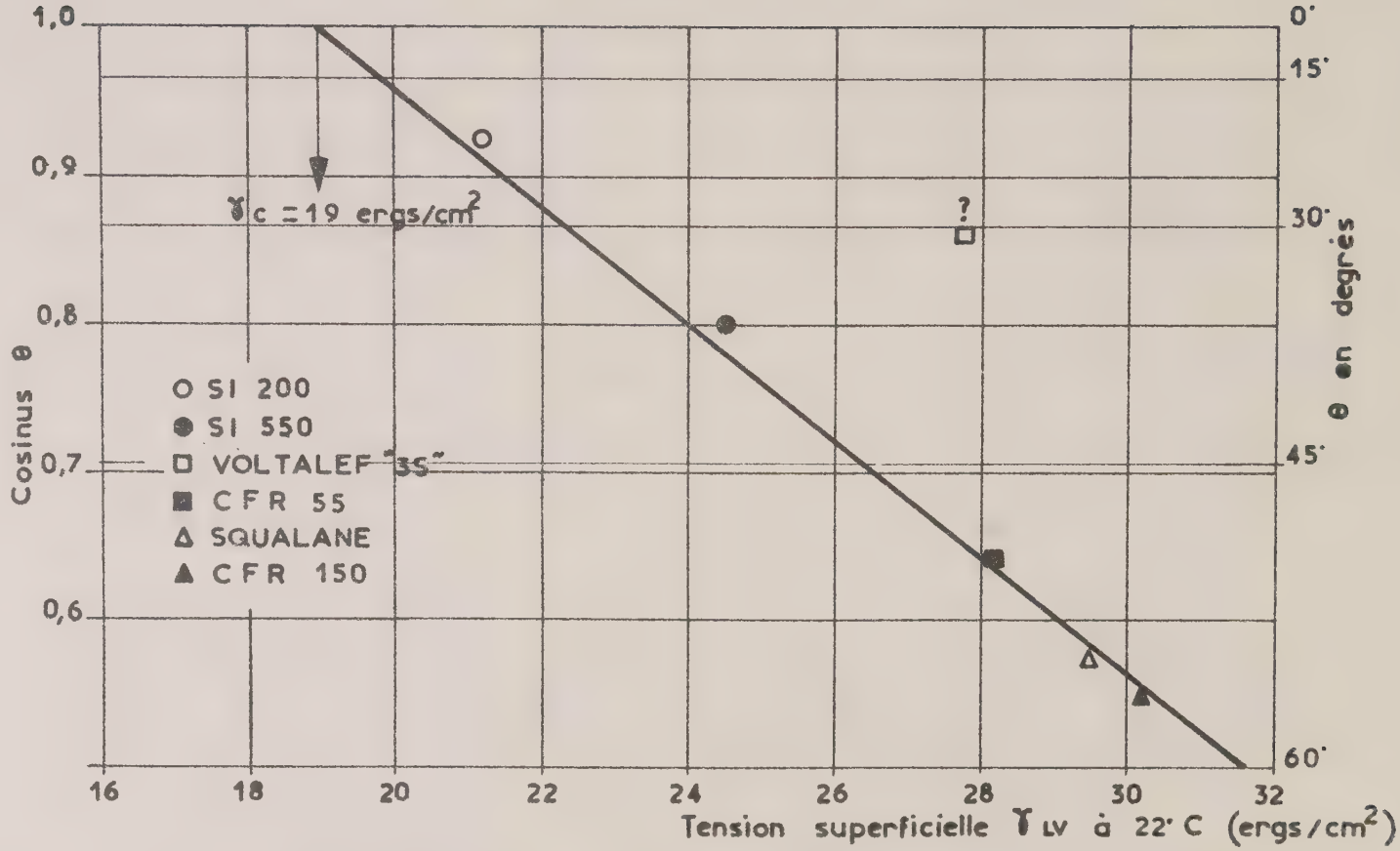



FIGURE : 27 — Epilamen de POLYMETHACRYLATE de H-1, H-1, H-5 OCTAFLUOROPENTYLE sur rubis.
Mouillage par différentes huiles.

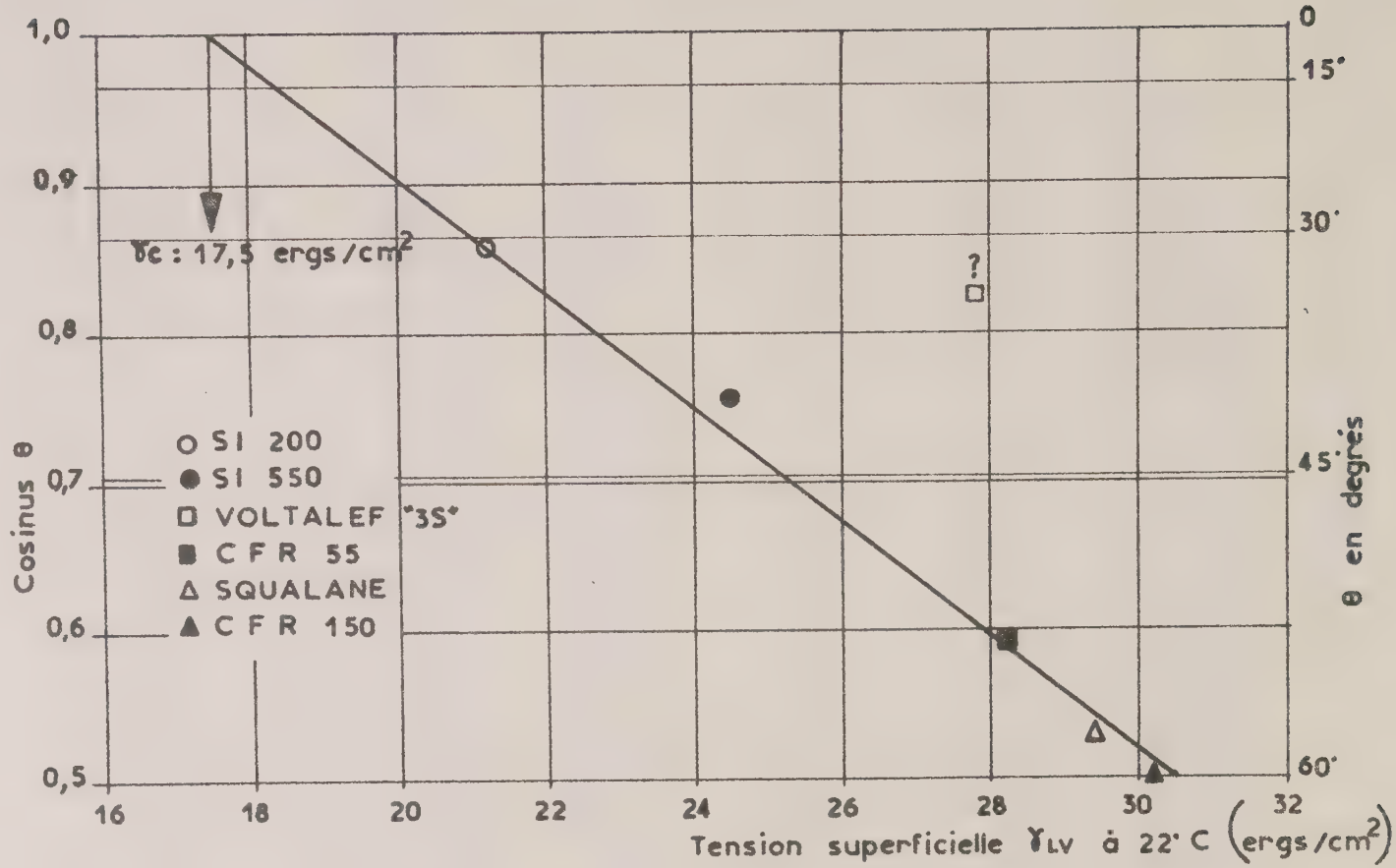



FIGURE :28. Epilamen de POLYMETHACRYLATE de H-1, H-1, H-7 DODECAFLUOROHEPTYLE sur rubis.

Mouillage par différentes huiles.

## IV-2 c Travail pratique de démouillage.

Quand une goutte d'huile est en équilibre sur une surface plane, on admet généralement que l'angle de raccordement doit être ni trop petit ni trop grand si l'on veut que la "petite calotte sphérique" adhère solidement au substrat sans pour autant s'étaler.

Des angles de plus en plus petits conduisent inévitablement à l'étalement. Mais on sait également que pour des valeurs trop élevées de $\Theta_e$, la goutte a tendance à rouler (l'adhésion au substrat diminue quand $\Theta \longrightarrow 180°$).

Ces faits peuvent être traduits en terme de "tension d'adhésion" $\tau = \cos \Theta \cdot \gamma_{LV}$ que J. GUASTALLA propose d'appeler : travail pratique de démouillage (59). Cette notion correspond à quelque chose de bien physique dans notre cas.

Il est intéressant en effet de remarquer que les courbes $\tau = f(\gamma_{LV})$ fig. 29 et 30, construites pour chacun des épilamens sont d'allure parabolique et qu'elles présentent un maximum (tableaux V et VI).

Dans chaque cas, la tension superficielle correspondant au maximum de $\tau$ est une valeur remarquable. Ainsi, pour un épilamen déterminé, il existe une huile telle que le travail de démouillage solide-liquide est maximum.

Le choix de cette huile constitue une garantie supplémentaire de tenue en place.

Inversement, si un système quelconque devait être lubrifié, sous condition limite, par un fluide de diméthylpolysiloxane de tension superficielle 21,2 ergs/cm$^2$ (SI 200), le maintien de cette huile serait assuré dans les meilleures conditions en épilamant les surfaces frottantes avec l'épilamen PMC7.

...

## TABLEAU V

VARIATION DU TRAVAIL DE DEMOUILLAGE EN FONCTION DE $\gamma_{LV}$ DANS LES SYSTEMES (DMPS),(TFPMPS)-LUBRIFIANTS

| Revêtement ..... | DMPS sur rubis (réaction in-situ) | | TFPMPS sur rubis | |
|---|---|---|---|---|
| Loi de variation . | $\tau = -0{,}0365\ \gamma_{LV}^2 + 1{,}8577\ \gamma_{LV}$ | | $\tau = -0{,}0263\ \gamma_{LV}^2 + 1{,}531\ \gamma_{LV}$ | |
| | $\gamma_{LV}$ (ergs/cm$^2$) | $\gamma_{LV} \cdot \cos\theta$ (ergs/cm$^2$) | $\gamma_{LV}$ (ergs/cm$^2$) | $\gamma_{LV} \cdot \cos\theta$ ergs/cm$^2$) |
| Maxi ..... | 23,50 | 23,50 | 20,20 | 20,20 |
| | 24,00 | 23,60 | 22,00 | 20,90 |
| | 25,45 | 23,64 | 24,00 | 21,60 |
| | 28,00 | 23,40 | 26,00 | 22,00 |
| | 30,00 | 22,95 | 28,00 | 22,25 |
| | 32,00 | 22,08 | 29,10 | 22,28 |
| | | | 30,00 | 22,25 |
| | | | 32,00 | 22,08 |

TABLEAU VI

VARIATION DU TRAVAIL DE DEMOUILLAGE EN FONCTION DE $\gamma_{LV}$ DANS LES SYSTEMES (PMC3), (PMC5), (PMC7) - LUBRIFIANTS

| Revêtement ... | P M C 3 sur rubis | | P M C 5 sur rubis | | P M C 7 sur rubis | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Loi de variation : | $\tau = -0,378\,\gamma_{LV}^2 + 1,756\,\gamma_{LV}$ | | $\tau = -0,0397\,\gamma_{LV}^2 + 1,7543\,\gamma_{LV}$ | | $\tau = -0,038\,\gamma_{LV}^2 + 1,665\,\gamma_{LV}$ | |
| | $\gamma_{LV}$ (ergs/cm$^2$) | $\gamma_{LV} \cdot \cos\theta$ (ergs/cm$^2$) | $\gamma_{LV}$ (ergs/cm$^2$) | $\gamma_{LV} \cdot \cos\theta$ (ergs/cm$^2$) | $\gamma_{LV}$ (ergs/cm$^2$) | $\gamma_{LV} \cdot \cos\theta$ (ergs/cm$^2$) |
| | 20,00 | 20,00 | 19,00 | 19,00 | 17,50 | 17,50 |
| | 22,00 | 20,35 | 20,00 | 19,20 | 18,00 | 17,64 |
| Maxi .... | 23,20 | 20,39 | 22,10 | 19,38 | 20,00 | 18,10 |
| | 24,00 | 20,36 | 24,00 | 19,20 | 21,90 | 18,24 |
| | 26,00 | 20,15 | 26,00 | 18,85 | 24,00 | 18,12 |
| | 28,00 | 19,60 | 28,00 | 18,06 | 26,00 | 17,68 |
| | 30,00 | 18,60 | 30,00 | 16,95 | 28,00 | 16,80 |
| | | | 31,60 | 15,80 | 30,60 | 15,30 |

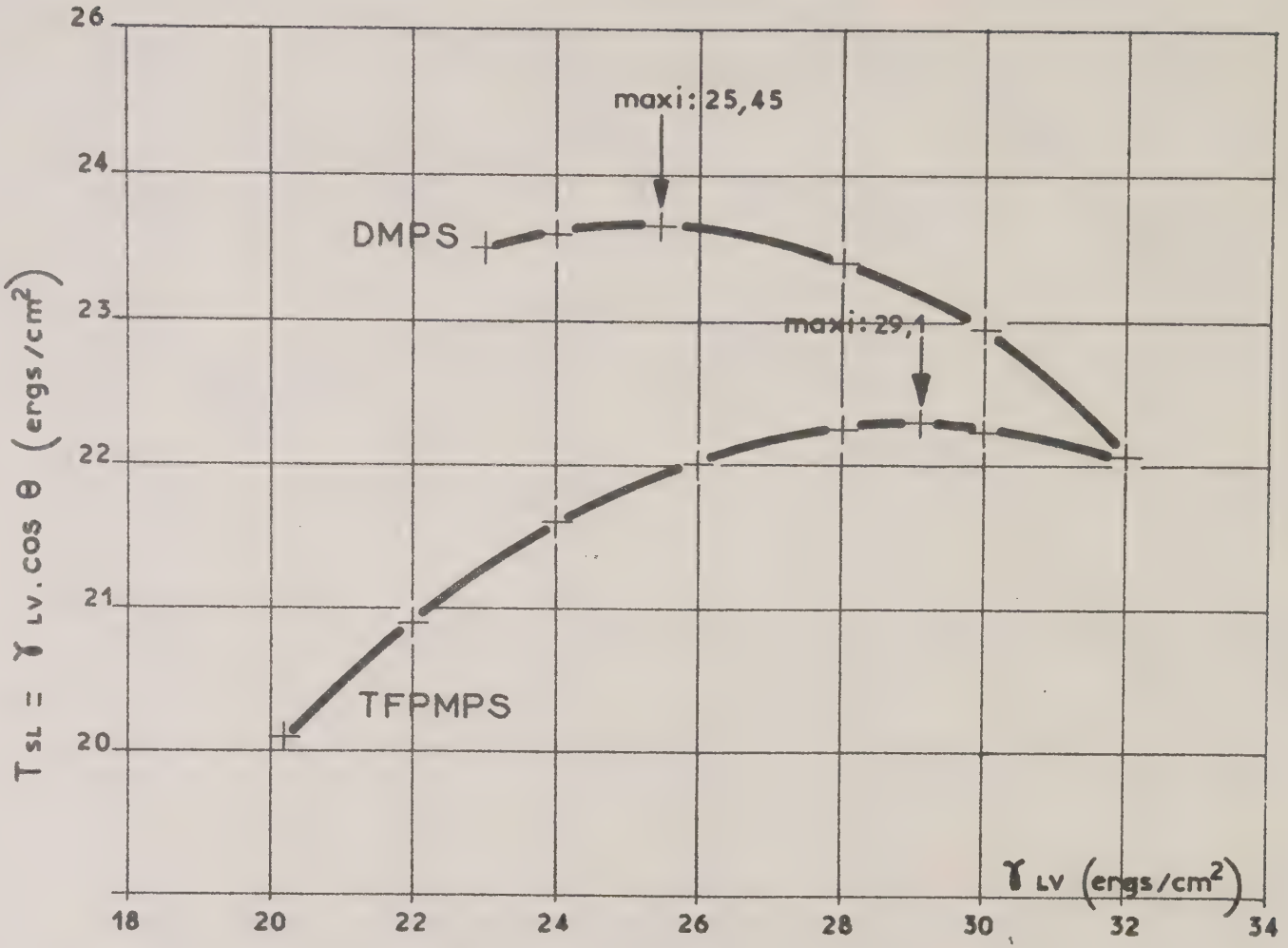



FIGURE : 29_Variation du travail de démouillage en fonction de $\gamma_{LV}$ dans les systèmes (DMPS _ Lubrifiants) (TFPMPS _ Lubrifiants)

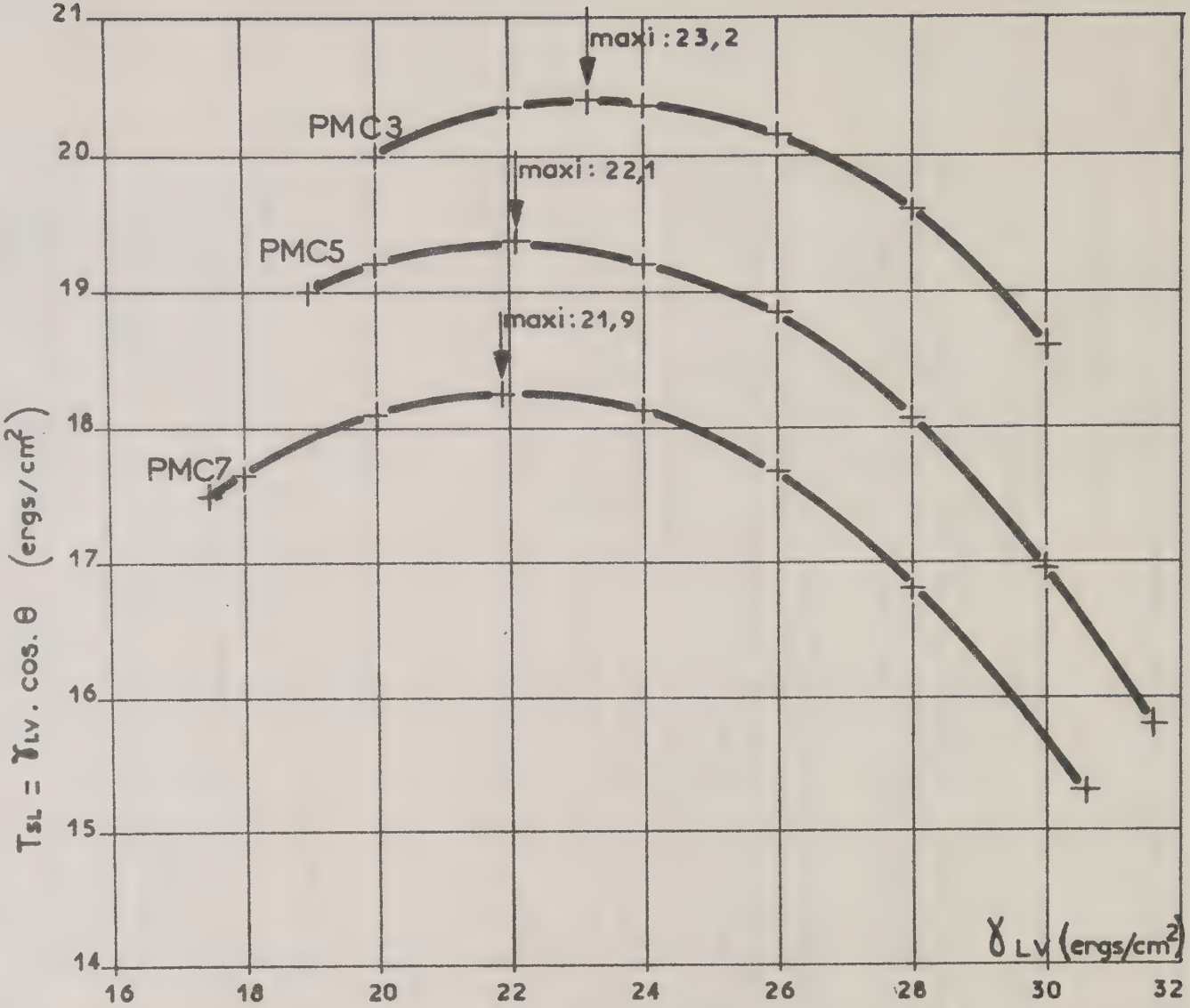



FIGURE : 30 _ Variation du travail de démouillage en fonction de $\gamma_{LV}$ dans les systèmes (PMC3 _ Lubrifiants) (PMC5 _ Lubrifiants) (PMC7 _ Lubrifiants)

## IV-3 RESISTANCE AUX NETTOYAGES PAR ULTRA-SONS.

Nous nous sommes fixés pour tâche la préparation de revêtements oléophobes résistant à l'action des solvants usuels, des solutions détergentes et d'une manière générale aux nettoyages par ultra-sons.

Nous exposons ci-après les essais permettant de tester la résistance des épilamens que nous avons préparés.

### IV-3 a Conditions des essais.

L'appareil à ultra-sons est du type 25 G trifréquence de PIEZO-CERAM ELECTRONIQUE.

Il se compose d'un générateur d'une puissance nominale de 250 watts et d'un système de cuves de traitement équipées, soit d'émetteurs piézo-électriques (pour les fréquences élevées) soit de barreaux à résonance de masse pour les basses fréquences.

Nous avons toujours opéré à la fréquence maximale de 1 MHz. Une éprouvette JACKET (fig. 31) reçoit le bain de nettoyage. Elle est équipée à la base d'une membrane de téflon et comporte une circulation annulaire d'eau de refroidissement. Un portique permet de fixer sa position à une hauteur convenable dans l'eau de la cuve de traitement.

La transmission des ondes ultrasonores du transducteur au solvant de nettoyage est assurée par l'intermédiaire de l'eau de la cuve et de la membrane de téflon.

Les éprouvettes d'acier et de rubis épilamées que l'on soumet au traitement sont enfermées dans un petit panier d'acier inox.

L'ensemble est immergé dans le bain de nettoyage

### IV-3 b Solvants et solutions détergentes.

Nous avons choisi deux types de produits :

- des agents conventionnels (A et B)
- des produits fluorés extrêmement efficaces doués d'un haut pouvoir mouillant (C et D).

A) Solvant chloré : tétrachloréthylène (PROLABO)

$CCl_2=CCl_2$ redistillé : PE = 119° C

B) Solution détergente : LENSEX TA 01 (SHELL)

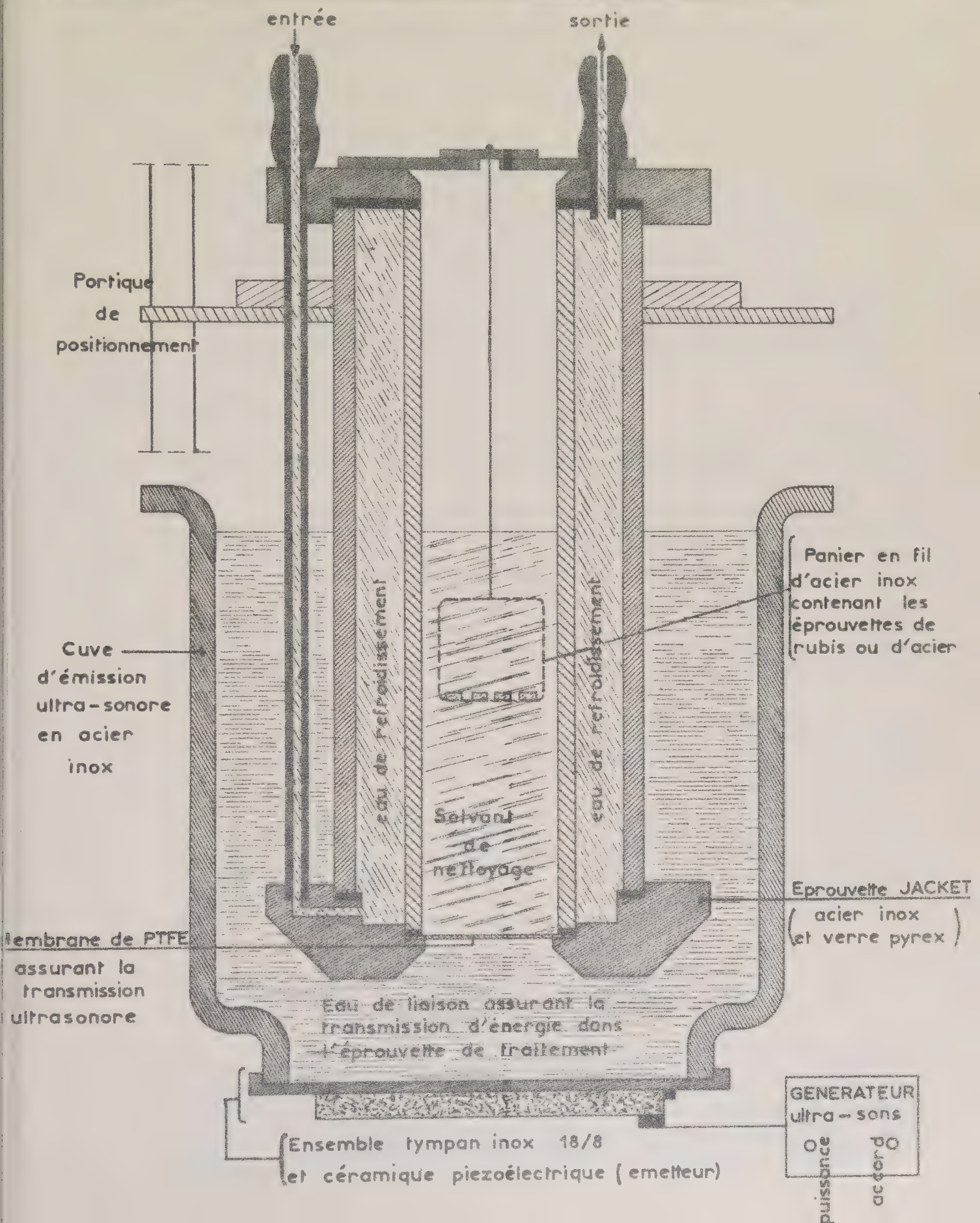
Surfactif non ionique = condensation d'oxyde d'éthylène sur un alkyle phénol

Concentration : 0,25 % dans l'eau distillée

Tension superficielle de la solution à 25°C: 31,8 ergs/$cm^2$

...

FIGURE = 31 . Schéma de l'appareil de nettoyage par ultra sons.



C) Solvant chlorofluoré : FREON 113 (DU PONT DE NEMOURS) ou FREON TF

$CCl_2F-CClF_2$ redistillé : PE = 47,6° C

Tension superficielle à 25° C : 19,0 ergs/cm$^2$

D) Surfactif fluoré : FC 128 (3M COMPANY)

Caractéristiques : chaîne alkyle perfluorée et groupe solubilisable de type anionique.

Concentration : 0,1 % dans l'eau distillée.

Tension superficielle de la solution à 25°C: 15,0 ergs/cm$^2$

Cette solution détergente, grâce à sa tension superficielle extrêmement basse, mouille complètement tous les épilamens fluorés que nous avons préparés.

IV-3 c Test de mouillabilité et résultats.

L'altération, ou dans le cas limite, la disparition de l'épilamen, sont facilement contrôlables par le procédé mis en oeuvre au paragraphe II-1 d (page 21).

Il suffit de déposer une première goutte d'huile (paraffine assez fluide de préférence) sur l'éprouvette épilamée, avant traitement puis une seconde sur la même éprouvette après que celle-ci ait subi le traitement.

Un quart d'heure après la pose, les gouttes sont photographiées. Après agrandissement et projection sur papier calibré, on compare par pesée le poids des cercles de papier découpés. Si la variation excède 1 %, on peut conclure à une modification du mouillage.

Les résultats que nous avons rassemblés dans le tableau VII sont à la fois encourageants et faciles à interprèter puisqu'aucun cas d'étalement n'a été décelé après traitement.

Des éprouvettes d'acier épilamées avec PMC7 ont même subi avec succès l'épreuve des quatre traitements appliqués successivement pendant chacun une durée de 10 minutes. Ces résultats témoignent de la haute résistance des épilamens polysiloxaniques et polyméthacryliques dans des conditions de nettoyage particulièrement énergiques.

Une remarque s'impose cependant, elle concerne les épilamens polysiloxaniques appliqués sur rubis lesquels, après avoir subi le traitement du surfactif FC 128, sont moins mouillables qu'avant traitement.

Les angles de raccordement observés étant sensiblement identiques pour DMPS et TFPMPS, nous avons conclu à la formation probable d'une couche moléculaire d'adsorption des molécules du surfactif laquelle couche serait caractérisée par une tension superficielle critique de mouillage inférieure à 20 ergs/cm$^2$ par suite de la présence de chaînes perfluorées.

TABLEAU VII

EVOLUTION D'UNE GOUTTE D'HUILE DE PARAFFINE SUR EPILAMEN TRAITE AUX ULTRA-SONS EN PRENANT COMME REFERENCE LE MOUILLAGE DE LA MEME EPROUVETTE AVANT TRAITEMENT

| Traitement / Epilamen | $CCl_2=CCl_2$ + ultra-sons température = 30° C traitement : 10 mn | LENSEX TA 01(0,25%) + ultra-sons Température = 30° C Traitement : 10 mn | FREON TF + ultra-sons Température = 30° C Traitement : 10 mn | FC 128 (0,1 %) + ultra-sons Température = 30° C Traitement : 10 mn |
|---|---|---|---|---|
| DMPS sur rubis | ○ | ○ | ○ | △ |
| TFPMPS sur rubis | ○ | ○ | ○ | △ |
| PMC3 sur rubis | ○ | ○ | ○ | ○ |
| PMC3 sur acier | ○ | ○ | ○ | ○ |
| PMC5 sur rubis | ○ | ○ | ○ | ○ |
| PMC5 sur acier | ○ | ○ | ○ | ○ |
| PMC7 sur rubis | ○ | ○ | ○ | ○ |
| PMC7 sur acier | ○ | ○ | ○ | ○ |

Echelle d'estimation : ○ aucun effet visible

● Etalement

△ Mouillage inférieur à celui observé sur épilamen non traité.

## IV-4 RESISTANCE AU FROTTEMENT DES COUCHES ADSORBEES.

Les essais de frottement ont été envisagées pour diverses raisons :

(α) Tester la résistance mécanique des couches adsorbées dans des conditions drastiques c'est à dire dans le cadre du frottement à sec.

(β) Etudier l'influence sur le coefficient de frottement d'un abaissement de l'énergie libre superficielle des surfaces frottantes en considérant des épilamens de $\gamma_c$ de plus en plus faibles.

(γ) Dans le cadre d'un frottement lubrifié avec une huile ordinairement étalable, vérifier si la présence d'un épilamen approprié garantit en même temps la tenue en place et un meilleur fonctionnement du système.

Il s'agit, on le voit, d'essais de longue durée et par conséquent nous ne pouvons commenter que ceux terminés au 15 Mai 1967.

Les résultats mis en graphique sur les figures 32 et 33 représentent l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps dans le cas d'épilamens classiques et à structure polysiloxanique.

Le frottement résulte de la rotation d'un axe dans un coussinet de corindon épilamé. Un dispositif imaginé par P. LANGUE (17)(86)(87) permet de suivre facilement l'évolution du coefficient de frottement.

Le principe du frictiographe est donné dans une annexe à la fin de ce mémoire.

### IV-4 a Essais de frottement à sec.

Les axes (acier au carbone trempé et revenu) sont soigneusement polis. Après examen au microscope interférentiel, ils subissent le même traitement que celui appliqué aux éprouvettes métalliques (paragraphe II-1 e γ , page 28).

L'axe correspondant à l'essai N° 4 a été épilamé dans une solution à 1 % de trifluoropropylméthylpolysiloxane dans le trifluorotoluène. L'épilamen a subi une cuisson de 15 minutes à 110° C à l'étuve, (fig.32 p.101).

...

Les coussinets en corindon ($Al_2O_3$-$\alpha$ pur) ont été nettoyés et traités thermiquement suivant le procédé de la page 28. Les conditions d'épilamage sont les suivantes :

Coussinets 1, solution à 0,1 % d'acide stéarique dans l'hexane.

Coussinets 2, solution à 0,1 % d'anhydride stéarique dans l'hexane.

Coussinets 3 et 4, solution à 1 % de trifluoropropylméthylpolysiloxane dans le trifluorotoluène.

Coussinets 5, formation in-situ d'un film de diméthylpolysiloxane par exposition aux vapeurs de diméthyldichlorosilane.

° ° °

On sait que les couches monomoléculaires orientées de substances polaires peuvent supporter en régime statique des pressions comparables à la résistance à la pénétration de certains métaux, et, que les couches à l'état désorienté sont moins compactes et ont une résistance beaucoup plus faible (78).

L'examen de la figure 32 conduit à des conclusions analogues. Un film d'acide stéarique réalisé à partir d'une réaction d'hydrolyse in-situ d'anhydride stéarique résiste mieux au frottement qu'un film résultant de l'adsorption de molécules d'acide. Tout se passe comme si l'eau adsorbée en surface par le corindon orientait de façon régulière toutes les molécules aptes à réagir avec elle.

Cette hypothèse a l'avantage d'expliquer logiquement la résistance élevée d'un film de diméthylpolysiloxane résultant d'un traitement des coussinets dans des vapeurs de diméthyldichlorosilane. Mais il ne faut pas perdre de vue pour autant que la charpente siloxanique constitue en elle-même un modèle de film compact hautement organisé.

L'introduction d'atome de fluor dans les chaînes alkyle d'une structure polysiloxanique aurait également un effet favorable sur le frottement (courbe 3).

...

Cela permettrait d'expliquer les bonnes performances inhérentes aux films de trifluoropropylméthylpolysiloxane.

Il faut remarquer à ce propos que l'épilamage de l'ensemble "axe + coussinet" par TFPMPS (courbe 4) mène à des résultats moins bons que si on épilame uniquement le coussinet. L'interprétation de ce cas paraît assez délicate bien que l'on ait remarqué à plusieurs reprises que le frottement de matériaux identiques est plus élevé que prévu.

IV-4 b Essais de frottement lubrifié.

L'idée à la base de ces essais est la suivante : Si pour lubrifier le système coussinet corindon-arbre acier, on choisit une huile de méthylphénylpolysiloxane, donc étalable sur surfaces de haute énergie, la disparition du lubrifiant doit se manifester par une brusque montée du coefficient de frottement.

En revanche, si le coussinet est épilamé convenablement, c'est à dire tel que $\gamma_C < \gamma_{LV}$ alors le système doit pouvoir fonctionner sans difficulté et avec une parfaite régularité.

La courbe A de la figure 33 montre qu'au bout de 700 heures de fonctionnement, l'huile quitte le système non épilamé, ce qui provoque une élévation considérable du frottement.

La courbe B traduit la constance du coefficient de frottement ($f \simeq 0,07$) dans le cas où le coussinet a été épilamé par un film de trifluoropropylméthylpolysiloxane.

Lorsque nous avons mis les résultats en graphique, le système avait fonctionné avec une régularité remarquable pendant 2000 heures. Les essais actuellement poursuivis laissent présager de brillantes performances.

Tous ces résultats montrent clairement que le choix approprié d'un épilamen et d'une huile est en mesure de garantir une lubrification durable dans les systèmes travaillant sous conditions sévères et pour lesquels une lubrification périodique est exclue.

...

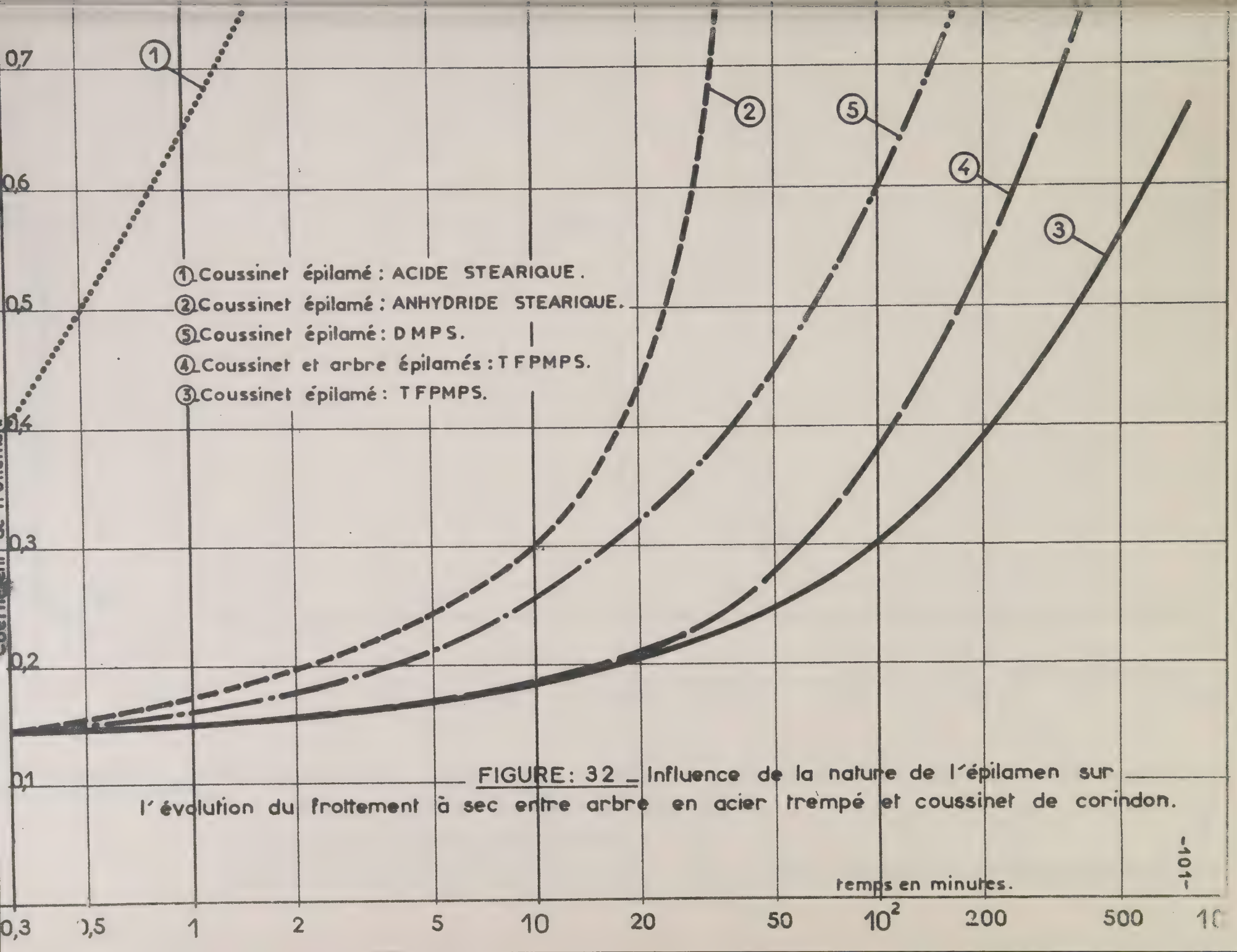



FIGURE: 32 _ Influence de la nature de l'épilamen sur l'évolution du frottement à sec entre arbre en acier trempé et coussinet de corindon.

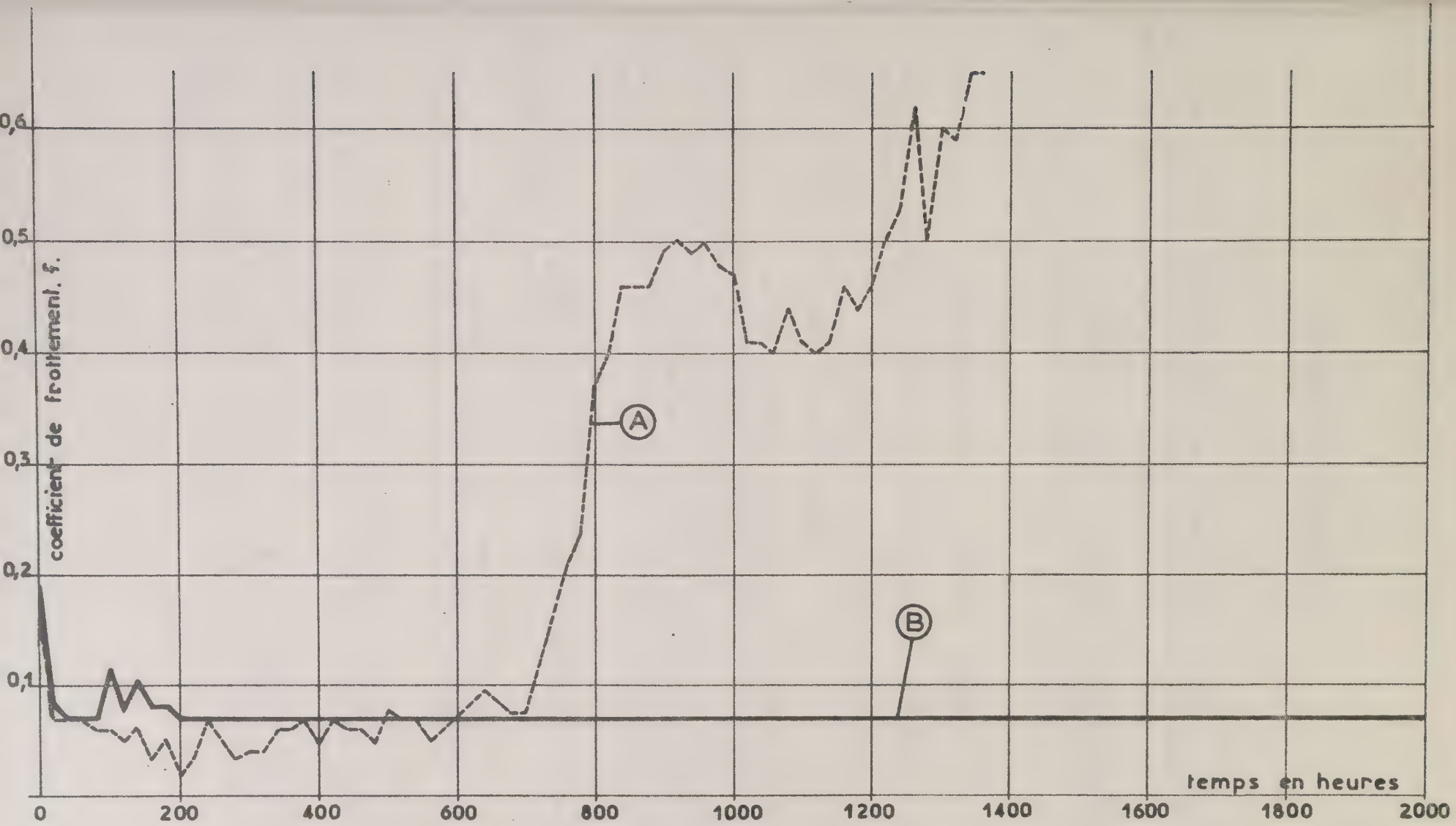



FIGURE : 33 _ Frottement entre coussinet de corindon et arbre en acier trempé, lubrifié avec une huile de METHYPHENYLPOLYSILOXANE .

Courbe A _ Coussinet non epilamé .

Courbe B _ Coussinet épilamé par un film de TRIFLUOROPROPYLMETHYLPOLYSILOXANE.

# - V -

## CONCLUSIONS GENERALES

Les investigations de nos précédesseurs ayant abouti à de nombreuses contradictions, nous avons repris à la base le problème de l'étalement des huiles sur les supports solides en nous limitant au cas de l'acier et du rubis.

Ces deux solides de haute énergie devraient être totalement mouillés par les huiles d'horlogerie puisque la tension superficielle de celles-ci n'excède pas 40 ergs/cm$^2$.

Nos essais :

- confirment ces prévisions dans le cas de l'acier,
- mettent en évidence l'étalement des huiles silicones et paraffiniques sur le rubis,
- et montrent que le même rubis n'est mouillé que partiellement par les esters et éthers synthétiques.

La bonne tenue en place des esters et éthers est liée à la présence de molécules d'eau adsorbées par la surface du rubis. En effet, la mise en contact du liquide avec le solide déclenche une réaction d'hydrolyse. Les molécules "polaire-non polaire" libérées sont adsorbées en couches moléculaires par le substrat. Elles constituent un épilamen de basse énergie non mouillable par la masse de l'huile.

Nous montrons d'autre part que si la surface du rubis est privée de ses molécules d'eau, la tenue en place des esters et éthers n'est plus assurée.

Puisque le comportement des liquides sur les solides est régi uniquement par l'état de surface du solide, il n'existe pas à proprement parler de lubrifiants "non-étalables".

Par conséquent, pour empêcher l'étalement des huiles d'horlogerie sur le rubis et l'acier, la solution la plus rationnelle consiste à substituer aux substrats de haute énergie, des revêtements organiques de basse énergie.

Si l'on désigne par $\gamma_c$ la tension superficielle critique de mouillage du revêtement de basse énergie et $\gamma_{LV}$ la tension superficielle d'une huile quelconque, la condition de non-étalement s'écrit : $\gamma_c < \gamma_{LV}$

...

Un épilamen d'acide stéarique présente le double inconvénient :

1) De ne pas résister aux nettoyages dans les solvants usuels et à fortiori aux nettoyages par ultra-sons.

2) De présenter un $\gamma_c$ insuffisamment bas pour empêcher l'étalement des huiles dont le $\gamma_{LV} < 24$ ergs/cm$^2$.

Notre contribution à la prévention de l'étalement des huiles se traduit par l'élaboration de deux types de couches adsorbées oléophobes, de structure macromoléculaire présentant une excellente adhésion vis à vis des substrats acier et rubis.

L'oléophobicité des revêtements polysiloxaniques et polyméthacryliques proposés est réglable en jouant sur la longueur des chaînes alkyle et leur degré de fluoration.

Les résultats obtenus mettent clairement en évidence qu'une substitution des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor dans les chaînes hydrocarbonées des épilamens, s'accompagne d'un abaissement de la tension superficielle critique de mouillage et d'une augmentation de la résistance au frottement des revêtements.

Les épilamens appliqués sur rubis et acier résistent remarquablement à l'action combinée des ultra-sons et des solvants (ou détergents) les plus efficaces.

La notion de travail de démouillage maximum permet, dans le cas de chaque revêtement de basse énergie, de déterminer le liquide de tension superficielle $\gamma_{LV}$ qui présente la meilleure tenue en place.

Ainsi, après avoir donné les raisons du comportement des huiles d'horlogerie sur rubis et acier, nous avons montré les voies d'accès possibles pour empêcher d'une manière rationnelle leur étalement.

De plus, la possibilité de préparer des épilamens de $\gamma_c$ inférieur à 20 ergs/cm$^2$ garantit la parfaite tenue en place des huiles de silicone.

Ce résultat est d'un grand intérêt pratique puisqu'il autorise enfin l'emploi des fluides polysiloxaniques dont les performances remarquables n'avaient pu être mises à profit, jusqu'à présent, dans les secteurs de la micromécanique et de l'horlogerie.

# A N N E X E

# ANNEXE A

## LE NETTOYAGE PAR ULTRA-SONS

Dans le spectre de fréquence des ondes électromagnétiques, les ultra-sons se classent au-dessus des sons trop aigus pour être perceptibles (donc au-dessus de 16.000 Hertz).

Pour produire ces ultra-sons il suffit de faire vibrer à la fréquence voulue un organe mécanique. On a recours pour se faire à l'électricité et le problème revient à transformer des oscillations électriques en vibrations mécaniques. Deux voies sont possibles :

a) Généralement on utilise les contractions ou dilatations que subissent certains cristaux comme le quartz lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique parallèle à leur axe : c'est l'effet piézoélectrique (*).

Lorsque le cristal est déformé et que l'on supprime le courant, il reprend sa position primitive en effectuant un certain nombre d'oscillations à une fréquence bien déterminée que l'on appelle sa fréquence propre. Si cette dernière a la même valeur que celle du courant, les vibrations résultantes sont considérablement amplifiées : il y a résonance.

b) Dans la seconde méthode, on place un barreau de métal ferromagnétique dans un champ magnétique parallèle aux lignes de force. Lorsque l'on fait varier le champ, la longueur du barreau augmente ou diminue. Il suffit donc d'utiliser un champ magnétique alternatif de fréquence supérieure à 16.000 hertz pour que les variations de longueur du barreau donnent naissance à des ultra-sons (magnétostriction).

...

---

(*) Outre le quartz l'effet piézoélectrique se manifeste également sur les céramiques au titanate de baryum.

Si les transducteurs à magnétostriction sont robustes et faciles à réaliser, ils ne permettent pas de dépasser les fréquences de 100 KHz. En revanche, les émetteurs piézo-électriques offrent l'avantage d'atteindre les fréquences élevées nécessaires dans de nombreuses applications pour ne citer que celle du nettoyage. Les ultra-sons paraissent tout indiqués pour activer le nettoyage des petites pièces et des cavités difficilement accessibles.

Quand les ultra-sons sont appliqués à un liquide contenu dans une cuve dont les dimensions sont des multiples impairs du quart de longueur d'onde de la vibration, ils communiquent aux molécules du solvant une grande accélération qui peut atteindre 80.000 fois celle de la pesanteur.

On note parallèlement des pressions et des dépressions alternatives de grande amplitude pouvant atteindre jusqu'à 700 kgf par $cm^2$. Ceci se traduit par l'apparition de bulles de vapeur (le liquide semble bouillir) à la pression minimale et, par leur affaiblissement brutal quand la pression est très élevée. Ce phénomène est appelé "CAVITATION" .

On comprend donc pourquoi les particules infimes en dépôt à la surface d'une pièce immergée sont violemment précipitées et ce faisant dispersées ou dissoutes dans le solvant. Par conséquent, l'application du nettoyage par ultra-sons assure un haut degré de propreté même dans les parties inaccessibles.

L'action des ultra-sons n'en demeure pas moins quelque peu complexe. Il s'agirait d'une combinaison d'effets mécaniques (érosion) et chimique (activation du pouvoir des solvants et des détergents).

Enfin, en haute fréquence, c'est la très grande Focalisation du faisceau qui serait favorable au nettoyage des microcavités des pièces à traiter.

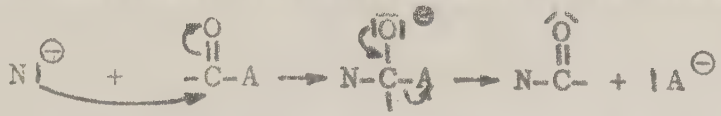
° ° °

# ANNEXE B

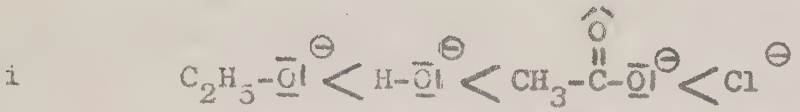
## SYNTHESE DES ACRYLATES ET METHACRYLATES

### Considérations à propos d'un mécanisme réactionnel

CRAM et HAMMOND (35) envisagent l'estérification des alcools primaires comme une substitution nucléophile sur atome de carbone insaturé et schématisent le déplacement de la base comme suit :



La réaction est réalisable dans le sens de gauche à droite si la base déplaçante N est plus forte que la base déplacée A (131) VANDERWERF donne l'ordre des vitesses de déplacement croissante pour les différents groupements partants, dans les substitutions nucléophiles :



Puisque les alcools en C3, C5 et C7 ont une constante d'acidité supérieure à $10^{-14}$, les bases associées à ces "acides" sont nécessairement plus faibles que $R-\ddot{O}|^{\ominus}$ (R est un radical alkyle).

Le problème est le même avec le phénol Ph-OH dont la base associée $Ph-\ddot{O}|^{\ominus}$ est nettement plus faible que $C_2H_5-\ddot{O}|^{\ominus}$. Par conséquent les nucléophiles fluoroalkyle $R-\ddot{O}|^{\ominus}$ tout comme $Ph-\ddot{O}|^{\ominus}$ ne seraient pas suffisamment forts pour déplacer quantitativement $H-\ddot{O}|^{\ominus}$ d'où la grande difficulté qu'il y a à estérifier directement les alcools fluorés et le phénol (*) par les acides carboxyliques.

Pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester il parait logique d'affaiblir le nucléophile partant. Cette condition est réalisée quand on oppose les alcools fluorés, non plus aux acides mais à des trifluoroacétates d'acyle $R-CO-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CF_3$. La base $CF_3-COO^{\ominus}$ étant beaucoup plus faible que $CH_3-COO^{\ominus}$ (l'acide trifluoroacétique est un acide fort), serait par conséquent plus facilement déplacée.

De plus, la coupure $CH_2=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\oplus\ \ominus OOC-CF_3$ serait plus facile que $CH_2=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\oplus\ Cl^{\ominus}$ par suite de l'effet électroattracteur extrêmement puissant du groupe trifluorométhyle.

Autant de points qu'il serait intéressant de développer.

° ° °

(*) Un mélange équimoléculaire de phénol et d'acide acétique donne un équilibre qui n'aboutit qu'à 8 % de phénol estérifié, alors que dans les mêmes conditions on estérifie environ 70 % d'alcool primaire (112).

# ANNEXE C

## DISPOSITIF POUR ETUDIER LE FROTTEMENT ENTRE UN ARBRE ET UN COUSSINET

Le dispositif se compose d'un arbre cylindrique A (fig.34) disposé horizontalement et entrainé par un moteur. Un coussinet B monté au centre d'une poulie P repose sur l'arbre A.

Dans la gorge de la poulie passe une cordelette dont chaque brin supporte un poids égal (les cylindres sont en effet de mêmes section, longueur et densité). Sous l'effet de la charge appliquée à à l'arbre de la part du coussinet, un couple de frottement prend naissance, qui a tendance à entrainer la poulie dans le sens de rotation de l'arbre. En dessous des deux poids cylindriques on dispose un récipient contenant de l'eau.

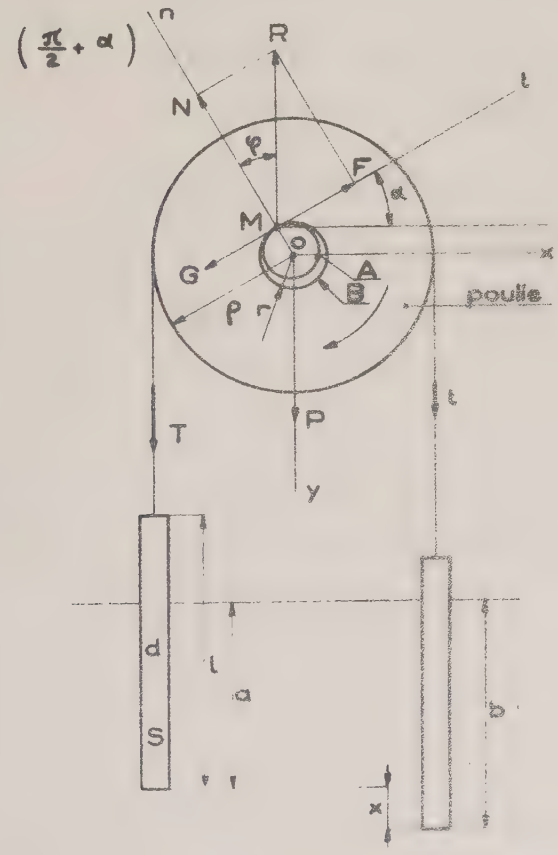



fig. 34.

Le couple de frottement est équilibré par la différence des poussées exercées par l'eau sur chacun des cylindres; la différence de niveau qu'ils prennent dans leur état d'équilibre, permet de déterminer le coefficient de frottement $\varphi$ de l'arbre sur le coussinet.

L'arbre A tourne dans le sens de la flèche. Soient :

M le point de contact du coussinet avec l'arbre, Mn et Mt la normale et la tangente communes au coussinet et à l'arbre en M, Mn passe par O (centre de la poulie). Par ce point, on mène les axes Ox horizontal et Oy dirigé vers la verticale descendante. Mt fait avec l'axe horizontal Ox l'angle $\alpha$

Désignons par $\rho$ et $r$ les rayons respectifs de la poulie et du coussinet.

...

La poulie est soumise à son poids $\vec{P}$ appliqué en O, puis de la part de l'arbre à la réaction $\vec{MR}$ appliquée au point de contact M du coussinet et aux deux tensions $\vec{T}$ et $\vec{t}$ de chacun des brins passant sur la poulie.

La réaction $\vec{R}$ peut être décomposée en 2 forces, l'une $\vec{N}$ dirigée suivant la normale et l'autre $\vec{F}$ dirigée suivant la tangente Mt. $\vec{F}$ est la force de frottement; son sens est tel qu'elle est opposée à la vitesse de glissement d'un point situé en M sur le coussinet par rapport à l'arbre.

Le coefficient de frottement $\varphi$ est défini par :

$$\boxed{\operatorname{tg} \varphi = \frac{F}{N}} \qquad (17)$$

Ecrivons les 3 équations d'équilibre de la poulie :

Projection des forces sur Ox

$$F \cos \alpha - N \sin \alpha = 0 \qquad (18)$$

Projection des forces sur Oy

$$- F \sin \alpha - N \cos \alpha + P + T + t = 0 \qquad (19)$$

Moment par rapport à O

$$(T - t)\, \rho - F\, r = 0 \qquad (20)$$

Les relations (17) et (18) montrent que $\varphi$ s'identifie avec $\alpha$ , la réaction $\vec{R}$ est verticale.

L'équation (20) nous donne :

$$F = (T - t)\, \frac{\rho}{r}$$

Puis en éliminant F entre (18) et (19) on tire :

$$N = (P + T + t) \cos \varphi$$

En portant les valeurs de F et de N dans (17) on a :

$$\boxed{\sin \varphi = \frac{T - t}{P + T + t} \cdot \frac{\rho}{r}} \qquad (21)$$

L'angle de frottement est défini par son sinus en fonction des tensions T et t des brins, du poids de la poulie et des rayons de la poulie et du coussinet.

Il est facile d'évaluer T et t en fonction des dimensions (section S et longueur l) des cylindres, de leur poids spécifique d et

de leur différence de niveau "x". On obtient en posant :

$$K = \frac{P}{S.l.(2d - 1)}$$

$$\sin \varphi = \frac{x}{l} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\rho}{r}\right) - 1} \cdot \frac{\rho}{r} \qquad (22)$$

L'angle de frottement, défini par son sinus est proportionnel à la différence de niveau x prise par les 2 cylindres. On voit que dans cette formule, la section des cylindres ne semble pas intervenir; en fait, si l'on change la section dans le but de faire varier la pression normale N, on change la valeur de k.

On peut simplifier la formule (22) si l'on réalise par construction la condition :

$$\frac{1}{2d - 1} \cdot \frac{\rho}{r} = 1 \quad \text{où} \quad \frac{\rho}{r} = 2d - 1$$

On a fait les deux cylindres en laiton, $\rho = 8{,}5$. Le rapport $\frac{\rho}{r}$ est égal à 16. On a donné aux diamètres de la poulie et de l'arbre respectivement 32 et 2 mm. La longueur l des cylindres a été fixée à 100 mm. En mesurant x en mm la formule (22) s'écrit :

$$\sin \varphi = \frac{1}{1 + k} \cdot \frac{x}{100} \qquad (23)$$

Avec le dispositif ainsi décrit, il est possible d'étudier la variation du coefficient de frottement suivant la charge normale N appliquée sur les surfaces frottantes. Il suffit pour cela d'utiliser des cylindres de différentes sections S.

On emploie couramment des cylindres de 4 mm de diamètre. Dans ces conditions, la charge normale et le coefficient de frottement sont représentés graphiquement (fig. 35) en fonction de la différence de niveau x prise par les cylindres.

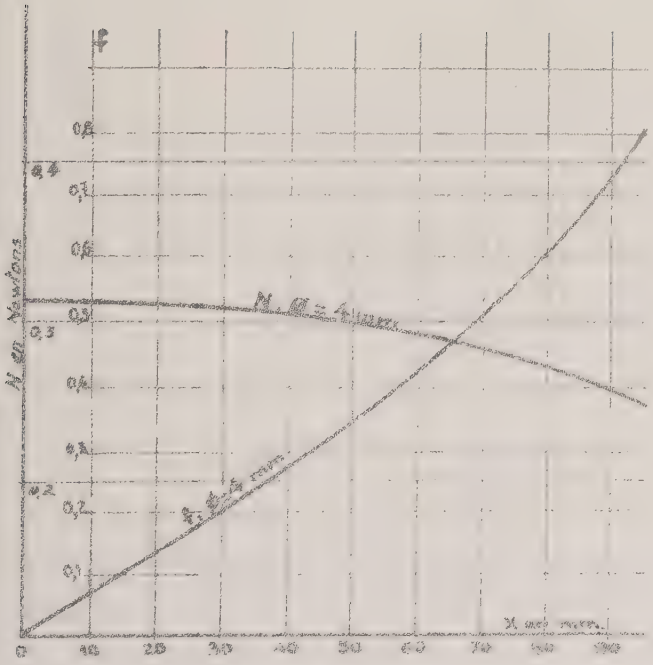



fig. 35.

## TABLEAU VIII

### VALEURS PRISES PAR LA FONCTION $\frac{S}{V^{273}}$ QUAND $\theta$ VARIE DE 0 A 90°

| $\frac{S}{V^{273}}$ | $\theta$° | Cos $\theta$ | $\frac{S}{V^{273}}$ | $\theta$° | cos $\theta$ | $\frac{S}{V^{273}}$ | $\theta$° | cos $\theta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 35,00 | 1° | 1,000 | 5,373 | 31° | 0,857 | 3,076 | 61° | 0,485 |
| 34,35 | 2° | 0,999 | 5,230 | 32° | 0,848 | 3,026 | 62° | 0,469 |
| 26,38 | 3° | 0,999 | 5,132 | 33° | 0,839 | 2,980 | 63° | 0,454 |
| 21,76 | 4° | 0,998 | 5,013 | 34° | 0,829 | 2,935 | 64° | 0,438 |
| 18,73 | 5° | 0,996 | 4,910 | 35° | 0,819 | 2,886 | 65° | 0,423 |
| 16,59 | 6° | 0,995 | 4,810 | 36° | 0,809 | 2,840 | 66° | 0,407 |
| 14,97 | 7° | 0,993 | 4,707 | 37° | 0,799 | 2,795 | 67° | 0,391 |
| 13,69 | 8° | 0,990 | 4,612 | 38° | 0,788 | 2,752 | 68° | 0,375 |
| 12,65 | 9° | 0,988 | 4,520 | 39° | 0,777 | 2,707 | 69° | 0,358 |
| 11,78 | 10° | 0,985 | 4,411 | 40° | 0,766 | 2,665 | 70° | 0,342 |
| 11,07 | 11° | 0,982 | 4,338 | 41° | 0,755 | 2,623 | 71° | 0,326 |
| 10,41 | 12° | 0,978 | 4,264 | 42° | 0,743 | 2,602 | 72° | 0,309 |
| 9,880 | 13° | 0,974 | 4,184 | 43° | 0,731 | 2,542 | 73° | 0,292 |
| 9,380 | 14° | 0,970 | 4,107 | 44° | 0,719 | 2,502 | 74° | 0,276 |
| 8,930 | 15° | 0,966 | 4,038 | 45° | 0,707 | 2,462 | 75° | 0,259 |
| 8,540 | 16° | 0,961 | 3,959 | 46° | 0,695 | 2,423 | 76° | 0,242 |
| 8,214 | 17° | 0,956 | 3,890 | 47° | 0,682 | 2,384 | 77° | 0,225 |
| 7,859 | 18° | 0,951 | 3,821 | 48° | 0,669 | 2,342 | 78° | 0,208 |
| 7,542 | 19° | 0,946 | 3,755 | 49° | 0,656 | 2,308 | 79° | 0,191 |
| 7,348 | 20° | 0,940 | 3,691 | 50° | 0,643 | 2,271 | 80° | 0,174 |
| 7,100 | 21° | 0,934 | 3,627 | 51° | 0,629 | 2,234 | 81° | 0,156 |
| 6,869 | 22° | 0,927 | 3,567 | 52° | 0,616 | 2,197 | 82° | 0,139 |
| 6,691 | 23° | 0,921 | 3,507 | 53° | 0,602 | 2,161 | 83° | 0,122 |
| 6,463 | 24° | 0,914 | 3,452 | 54° | 0,588 | 2,127 | 84° | 0,105 |
| 6,277 | 25° | 0,906 | 3,392 | 55° | 0,574 | 2,090 | 85° | 0,087 |
| 6,106 | 26° | 0,899 | 3,336 | 56° | 0,559 | 2,054 | 86° | 0,070 |
| 5,932 | 27° | 0,891 | 3,282 | 57° | 0,545 | 2,021 | 87° | 0,052 |
| 5,749 | 28° | 0,883 | 3,228 | 58° | 0,530 | 1,987 | 88° | 0,035 |
| 5,642 | 29° | 0,875 | 3,171 | 59° | 0,515 | 1,936 | 89° | 0,017 |
| 5,510 | 30° | 0,866 | 3,126 | 60° | 0,500 | 1,919 | 90° | 0,000 |

# BIBLIOGRAPHIE


1 ADAM (N.K.) - The Physics and Chemistry of Surfaces, 3° éd.(1941) Oxford Univ.Press, London

2 ADAM (N.K.) - Adv. Chem. Ser. (1964) N° 43, p.52

3 ADAMSON (A.W.) - Physical Chemistry of Surfaces (1960) Interscience, New-York

4 AHLBRECHT (A.H.) CODDING (D.W.) - J. Am. Chem. Soc. (1953) Vol. 75, p. 984

5 BANGHAM (D.H.) RAZOUK (R.I.) - Trans. Faraday Society (1937) Vol. 33, p.1459

6 BASCOM (W.D.) SINGLETERRY (C.R.) - J. Phys. Chem. (1961) Vol. 65, N° 10, p. 1683

7 BASS (R.L.) - Chemistry and Industry (1959) Vol. 29, p.912

8 BASS (R.L.) PORTER (M.R.) - Silicones as Water-Repellents - Chap.5 p.142, dans "Waterproofing and Water-Repellency" MOILLIET (J.L.) Ed. (1963) Elsevier, Amsterdam

9 BAUDRY (J.) - Revue de l'Institut Français du Pétrole (1957) Vol.12, N° 9, p.951

10 BENARD (J.) - L'oxydation des métaux - Gauthier-Villars, Paris
I - Processus fondamentaux (1962)
II - Monographies (1964)

11 BERNETT (M.K.) ZISMAN (W.A.) - J. Phys. Chem. (1961) Vol. 65, N° 12, p. 2266

12 BERTHIER (P.) - Communication privée.

13 BIKERMAN (J.J.) - Trans. Faraday Society (1940) Vol. 36, p.412

14 BIKERMAN (J.J.) - Ind. Eng. Chem./Anal. Edit.(1941) vol.13, N° 6, p.443

15 BIKERMAN (J.J.) - Surface Chemistry (1958) 2° éd. Academic Press, New-York

16 BITTLES (J.A.) - U.S. Patent 2.628.958 (Feb. 17, 1953)

17 BLOUET (J.) - Groupement pour l'avancement de la mécanique industrielle - N° spécial (1967), p.59

18 BONDI (A.) - Chemical Reviews (1953) Vol. 52, p.417


...

19 BOURNE (E.J.) STACEY (M.) TATLOW (J.C.) TEDDER (J.M.) - Nature (1949) Vol. 164, p.705

20 BOURNE (E.J.) STACEY (M.) TATLOW (J.C.) TEDDER (J.M.) - J. Chem. Soc. (1949) p.2976

21 BOURNE (E.J.) STACEY (M.) TATLOW (J.C.) WORRALL (R.) - J. Chem. Soc. (1954) p.2006

22 BOURNE (E.J.) STACEY (M.) TATLOW (J.C.) WORRALL (R.) - J. Chem. Soc. (1958) p.3268

23 BOUTARIC (A.) BAUJARD (F.) - C.R. Académie d'Agriculture de France (1936) 29 Janv. p.99

24 BOWDEN (F.P.)TABOR (D.) The friction and lubrication of solids - (1954) Clarendon Press, Oxford

25 BOWDEN (F.P.) TABOR (D.) Friction et lubrification(1959)Dunod, Paris

26 BOYD (G.E.) LIVINGSTON (H.K.) - J. Am. Chem. Soc. (1942) Vol. 64, N° 10, p.2383

27 BROCKWAY (L.O.) KARLE (J.) - J. Colloid Science (1947) Vol. 2, N° 2, p.277

28 BURKHARD (C.A.) ROCHOW (E.G.) BOOTH (H.S.) HARTT (J.) - Chemical Review (1947) Vol. 41, p.97

29 CASSIE (A.B.D.) BAXTER (S.) - Trans. Faraday Society (1944), Vol.40 p.546

30 CERIEYS (G.) AMOUROUX (R.) BERTHIER (P.) - Journal de Chimie Physique (1966) Vol.63, N° 10, p.1402

31 CODDING (D.W.) REID (T.S.) ADLBRECHT (A.H.) SMITH (G.H.) HUSTED(D.R.) J. Polym. Sci. (1955) Vol. 15, N° 80, p.515

32 COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE - Brevet français N° 701.532 (2 Décembre 1929).

33 COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE - Brevet français N° 973.669 (4 Novembre 1941).

34 COOPER (W.A.) NUTTALL (W.F.) - J. Agr. Sci. (1915) Vol. 7, p.219

35 CRAM (D.J.) HAMMOND (G.S.) - Chimie Organique (1963) p.327, Presses de l'Université Laval, Québec

36 DOW CORNING - Fluorosilicone Notes - Bulletin 15-200.

37 DOW CORNING - Fluids and lubricants - Bulletin 05-151 (1966)

38 DU PARQUET (M.) - Bulletin de la Société Française des Mécaniciens (1952) Vol.2, N°6, p.33

39 DU PONT DE NEMOURS - Dyes and Chemicals, Inf. Bull intermediates, 5 C 758 R

...

40 DU PONT DE NEMOURS - Dyes and Chemicals, Inf. Bull, intermediates, 5 C 1058

41 DUPRE (A.) - Théorie mécanique de la chaleur (1869) Paris, Gauthier-Villars.

42 EABORN (C.) - Organosilicon compounds (1960) Academic Press - New-York

43 ELLIOTT (G.E.P.) RIDDIFORD (A.C.) - Recent Progress in Surface Science - Vol. 2 p.111 - DANIELLI (J.F.) PANKHURST (K.G.A.) RIDDIFORD (A.C.) Ed. (1964) Academic Press New-York

44 ELLISON (A.H.) ZISMAN (W.A.) J. Phys. Chem. (1954) vol. 58, p.260

45 EMSCHWILLER (G.) - Chimie Physique (1961) Tome II, p.723 - P.U.F. Paris

46 FAUROTE (P.D.) HENDERSON (C.M.) MURPHY (C.M.) O'REAR (J.G.) RAVNER (H.) - Ind. Eng. Chem. (1956) Vol. 48 N° 3 p.445

47 FORT (T.) PATTERSON (H.T.) - J. Colloid Sci. (1963) Vol. 18, N° 3 P.217

48 FOX (H.W.) ZISMAN (W.A.) - J. Colloid Sci. (1950) Vol.5 N°6, p.514

49 FOX (H.W.) ZISMAN (W.A.) - J. Colloid Sci. (1952) Vol.7 N°2, p.109

50 FOX (H.W.) ZISMAN (W.A.) - J. Colloid Sci. (1952) Vol.7 N°4, p.428

51 FREUNDLICH (H.) - Kapillarchemie (1930) p.223 Leipzig

52 FRICKE (R.) - Die Naturwissenschaften (1947) vol. 34,N°10, p.313

53 FRISCH (B.) HARGARTER (E.) - Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft (1963) Vol. 40, N°9, p.521

54 GAINES (G.L.) - Jun. Nature (1959) Vol. 184, N° 4693, p.1139

55 GAINES (G.L.) - Jun. J. Colloid Sci. (1960) Vol.15, N°4, p.321

56 GLASER (G.) - Jahrbuch der Deutschen Gesellschaft für Chronometrie- (1957) N°8, p.36

57 GOOD (R.J.) GIRIFALCO (L.A.) - J. Phys. Chem. (1960) Vol.64, N°5, p.561

58 GREGG (S.J.) - Surface Chemistry of Solids (1961) 2° éd. Chapman & Hall. London

59 GUASTALLA (J.) - Journal de Chimie Physique (1952) Vol.49, p.250

60 HARDY (D.V.N.) MEGSON (N.J.L.) - Quarterly Reviews (1948) Vol.2 N° 1, p.25

...

61 HARKINS (W.D.)- Chemical Reviews (1941) vol.29, N°2, p.385

62 HARKINS (W.D.)- J. Chem. Phys.(1941) Vol.9, N°7, p.552

63 HARKINS (W.D.) FELDMAN (A.) - J.Am.Chem.Soc.(1922) Vol.44 p.2665

64 HARKINS (W.D.) LIVINGSTONE (H.K.) - J. Chem. Phys. (1942) Vol.10 p.342

65 HASZELDINE (R.N.) - J. Chem. Soc. (1953) p.1757

66 HENNE (A.L.) TEDDER (J.M.) - J. Chem. Soc. (1953) p.3628

67 HIRTZ (J.) - Contribution à l'étude de la mesure du travail d'adhésion - Thèse (1953) Lyon

68 HUNTER (M.J.) GORDON (M.S.) BARRY (A.J.) HYDE (J.F.) HEIDENREICH (R.D.) - Ind. Eng. Chem. (1947) Vol.39, N°11, p.1389

69 JENKINS (A.C.) CHAMBERS (G.F.) - Ind. Eng. Chem. (1954) Vol.46, N°11, p.2367

70 JOHANNSON (O.J.) TOROK (J.J.) - Proceedings of the I.R.E. and Waves and Electrons (1946) vol.34, p.296

71 JOHNSON (R.E.) - J. Phys. Chem. (1959) - Vol. 63 p.1655

72 JOYCE (R.M.) - U.S. Patent 2.559.628 (July 10, 1951)

73 JULLIG (T.) BOLLE (J.) - Mém. Serv. Chim. Etat, 3° fasc. (1956-1957) Vol.41, p.341

74 KINDER (W.) - Zeiss-Informations (1965) vol.58, p.136

75 KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology - 2° éd. vol.9, p.717

76 KITCHENER (J.A.) - III Intern. Kongress für Grenzflächenaktive Stoffe (1960) Köln (Dtsch.) - Untergruppe B/III/2, N° 63, p.426

77 KNEEN (E.) BENTON (W.W.) - J. Phys. Chem. (1937) vol.41,N°9, p.1195

78 LAGARDE (F.) ROBERTS (M.) - Revue de l'Institut Français du Pétrole (1963) Vol.18, N°5, p.782

79 LANGE (H.) III Intern. Kongress für Grenzflächenaktive Stoffe(1960) Köln (Dtsch.) Untergruppe B/III/2, N°62, p.615

80 LANGMUIR (I.) - J.Am.Chem.Soc. (1916) Vol.38, p.2221

81 LANGMUIR (I.) - Trans. Faraday Soc. (1920) Vol. 15, p.62

82 LANGMUIR (I.) - Chemical Reviews (1929) Vol. 6, N° 4, p.451

83 LANGMUIR (I.) - Science (1938) Vol.87, N°2266, p.493

84 LANGMUIR (I.) - "Collected Works" (1960) Pergamon Press, New-York

85 LANGMUIR (I.) SCHAEFFER (V.J.) - J.Am.Chem.Soc. (1937) Vol.59, P.2400

86 LANGUE (P.) - La Machine-Outil Française (1964) N° 203, p.215

87 LANGUE (P.) - Procès verbal N° 2258 et Note N° 2907 - CETEHOR Besançon

88 LOVELACE (A.M.) RAUSCH (D.A.) POSTELNEK (W.) - Aliphatic Fluorine Compounds (1958) Reinhold New-York

89 MACK (G.L.) - J. Phys. Chem. (1936) Vol. 40, N°2, p.159

90 MACK (G.L.) LEE (D.A.) - J.Phys.Chem. (1936) Vol.40, N°2, p.169

91 MARK (H.F.) - Improvent of cohesive and adhesive strength - p.240 dans "Adhesion and Cohesion" WEISS (Ph.) Ed. (1962) Elsevier

92 Mc GREGOR (R.R.) - Ind.Eng.Chem. (1954) Vol.46, N°11, p.2323

93 Mc GREGOR (R.R.) - Les silicones et leurs emplois (1955), Eyrolles Paris

94 Mc KELVIE (A.N.) SHAW (R.E.) - Surface preparation, chap.17, p.476 dans "The Science of Surface Coatings" CHATFIELD (H.W.) Edit. (1962) Benn, London

95 MEALS (R.N.) LEWIS (F.M.) - Silicones (1959) Reinhold New-York

96 MELROSE (J.C.) - Adv. Chem. Ser. (1964) N° 43, p.158

97 MLYRIS DE [illegible] (J.J.) - [illegible] (1969) sept. - G.87 p.965

98 MORLOCK (R.) - Recherches sur [illegible] superficiels et l'étalement des liquides - Th. [illegible] (1966) Marseille

99 MULLER (A.) - Proc. Roy. Soc. (1928) - Vol. 120, p.437

100 NEUDERT (W.) [illegible] (H.) REITSTÖTTER (J.) - Kolloid Zeitschrift (1952) vol.125, N°1, p.35

101 NOMENCLATURE J. Chem. Soc. (1952) p.5059

102 NOMENCLATURE Chemical and Engineering News (1952) Vol.30, N°43, p.4[illegible]

103 NORTON (F.J.) - General Electric Review (1944) vol.47, August, p.6

104 PADDAY (J.F.) - 2nd Int.Congr. Surf. Act. (1957) Butterworth London Div.VI a, 630

105 PATNODE (W.I.) - U.S. Patent 2.306.222 (22 Dec. 1942)

106 PERKEL (R.) ULLMAN (R.) - J. Polym. Sci. (1961) Vol.54 N°159 p.127

107 RABINOWICZ (E.) - Friction and Wear of Materials (1965) John WILEY New-York

108 RAISON (M.) MATALON (R.) - Mem.Serv.Chim.Etat (1948) Vol.34, p.353

109 RIDELE (E.H.) - Monomeric Acrylic Esters (1954) Reinhold New-York

110 ROBERTS (I.) UREY (H.C.) - J. Am.Chem.Soc.(1938) Vol.60, p.2391

111 ROCHOW (E.G.) - Introduction à la chimie des silicones - 2° éd. (1957) Dunod Paris

112 ROGER (P.) - Chimie Organique (1966) p.330 - Baillière Paris

113 ROSTOVSKII (E.N.) RUBINOVICH (L.D.) - Vysokomolekul. Soedin., SSSR (1963) N°spéc. p.140

114 SCHIEFER (H.M.) AWE (R.W.) WHIPPLE (C.L.) - J. Chem. Eng. Data (1961) Vol.6, N° 1, p.155

115 SCHIEFER (H.M.) VAN DYKE (J.) - A.S.L.E. Transactions (1964) - Vol. 7, N° 1, p.32

116 SCHREIBER (B.) - Etude de certains phénomènes de mouillabilité des solides - Thèse (1960) Paris

117 SHAFRIN (E.G.) - Critical Surface Tension of Polymers, III-113 "Polymer Handbook" BRANDRUP (J.) IMMERGUT (E.H.) (1966) John Wiley New-York

118 SHAFRIN (E.G.) ZISMAN (W.A.) - J. Colloid Sci. (1952) Vol.7 p.428

119 SHAFRIN (E.G.) ZISMAN (W.A.) - J.Phys.Chem.(1960) Vol.64, N°5,p.519

120 SHIRLEY (D.A.) - Organic Chemistry (1964) p.363, Holt-Rinehart-Winston, New-York

121 SINGH (U.S.) - Glas-Email-Keramo-Technik (1959) Vol.10, N°5, p.165

122 SINNOTT (M.J.) - The solid state for engineers (1958) John Wiley New-York

123 SORENSON (W.R.) CAMPBELL (T.W.) - Preparative methods of polymer chemistry (1961) Interscience New York

124 SPITZE (L.A.) RICHARDS (D.O.) Journal of Applied Physics (1947) Vol.18, p.904

125 SUMNER (C.G.) - Wetting and Detergency, Symposium (1937) Chem. Publ. Co. New-York

126 THIESSEN (P.A.) SCHOON (E.) - Ztschr. Electrochem. (1940) Vol.46 N°3, p.170

...

127 TORGE (R.) - Zeiss-Informations (1966) Vol.61, p.100

128 TRILLAT -J.J.) FRITZ (R.) - Journal de chimie physique (1938) Vol.35 p.45

129 TRILLAT (J.J.) - Chimie et Industrie (1944) Vol.51, N°1, p.2

130 TRILLAT (J.J.) - Conférence à l'Assocation Française des Techniciens du Pétrole (1948) 14 Avril

131 VANDERWERF (C.A.) - Acides, bases et chimie de la liaison covalente (1964) Masson Paris

132 VEBREL (J.) - Rapport D.E.A. Chimie Structurale (juin 1966)Besançon

133 WENZEL (R.N.) - Ind. Eng. Chem. (1936) Vol.28, p.988

134 WISNER (G.) - Brevet français N° 612.077 (11 Juin 1925)

135 WISNER (G.) - Brevet français N° 646.756 (13 Mars 1926)

136 WISNER (G.) - Brevet français N° 612.077(1ère addition N°37.667 (2 Décembre 1929)

137 WOOG (P.)- Comptes rendus (1925) Vol.180, N°24, p.1824

138 WOOG (P.)- Comptes rendus (1925) Vol.181, N°21, p.772

139 WOOG (P.)- Contribution à l'étude du graissage, onctuosité, influences moléculaires - Thèse (1926) Paris

140 WOOG (P.)- Comptes rendus (1928) Vol.186, N°2, p.71

141 WOOG (P.) GANSTER (E.) GIVAUDON (J.) - Comptes rendus (1931) Vol.192, N°16, p.923

142 WOOG (P.) - Sur les phénomènes de mouillabilité et les applications de ces phénomènes - Actualités Scient. et Ind. N° 932 (1942) Hermann Paris

143 WOOG (P.) FRATANI (F.) - Onctuosité, épilamens , microlamens et lubrification hyperonctueuse - Actualités Scient. et Ind. N° 998 (1945) Hermann Paris

144 YOUNG (T.) - Phil. Trans. Roy. Soc. London (1805) Vol.95, p.65

145 ZISMAN (W.A.) - Constitutional Effects on Adhesion and Abhesion - p.176 dans "Adhesion and Cohesion" WEISS (Ph.) Ed. (1962) Elsevier

146 ZISMAN (W.A.)-Ind. Eng. Chem. (1963) Vol.55, N°10, p.18

147 ZISMAN (W.A.)- Record of Chemical Progress (1965) Vol.26, N°1, p.13

N° d'ordre : 65

JURY : MM. R. JACQUEMAIN, Président

J. BERNARD
E. CERUTTI
} Examinateurs

Besançon, le

Le Doyen

Signé : R. JACQUEMAIN

Vu et permis d'imprimer

Besançon, le

Le Recteur

Signé : J. GAY